

Brownsche Dynamik nanoskopischer, anisotroper Partikel im externen elektrischen Feld

Brownian dynamics of nanoscopic, anisotropic particles in an external, electric field

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Christina Lederle aus Freiburg

Tag der Einreichung: 23.11.2015, Tag der Prüfung: 08.02.2016

Darmstadt 2016— D 17

1. Gutachten: Prof.Dr.B.Stühn

2. Gutachten: Prof.Dr.R.Feile



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Physik
Institut für Festkörperphysik

Brownsche Dynamik nanoskopischer, anisotroper Partikel im externen elektrischen Feld
Brownian dynamics of nanoscopic, anisotropic particles in an external, electric field

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Phys. Christina Lederle aus Freiburg

1. Gutachten: Prof.Dr.B.Stühn

2. Gutachten: Prof.Dr.R.Feile

Tag der Einreichung: 23.11.2015

Tag der Prüfung: 08.02.2016

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-53012

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/5301>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, den 26. Februar 2016

(Christina Lederle)



Abstract

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem *in situ* Schaltprozess von anisotropen, nanoskopischen Partikeln in Lösung durch ein äußeres elektrisches Feld. Die statische und dynamische Orientierung der anisotropen Partikel, hervorgerufen durch das äußere elektrische Feld, wird mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und dynamischer Lichtstreuung untersucht. Die verschiedenen anisotropen Partikel (kontrolliert gewachsene Polymeraggregate, Goldnanostäbchen und Graphennanoplättchen) unterscheiden sich u.a. in ihrer Größe, ihrem Aspektverhältnis und in ihrer dielektrischen Permittivität. Diese Parameter beeinflussen eine mögliche Orientierung der Teilchen durch das elektrische Feld.

Zusätzlich zu den Partikelsuspensionen werden Partikel, dispergiert in dem Flüssigkristall 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), unter Feldeinfluss in der Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht, da die Wechselwirkung zwischen Flüssigkristall und Partikel Auswirkungen auf den feldstärkenabhängigen Orientierungsprozess der Partikel hat.

Es zeigt sich, dass eine feldstärkenabhängige Orientierung der Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB, in dieser Arbeit mittels SAXS detektiert werden kann und die Orientierung durch das elektrische Feld reversibel schaltbar ist.

This work concerns itself with *in situ* switching process of anisotropical, nanoscopical particles in solution via an external electric field. The static and dynamic orientation of the anisotropic particles, caused by the external electric field, is examined with the help of Small Angle X-Ray Scattering and Dynamic Light Scattering. The different anisotropic particles (controlled grown polymer aggregates, gold nanorods and graphene nanoplates) differ in size, aspect ratio and their dielectric permittivity. These parameters influence a possible orientation of the particles caused by the electrical field.

In addition to the particle suspensions, particles dispersed in the liquid crystal 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB), will be studied with SAXS under the influence of an electrical field, because the interaction between liquid crystal and particles can influence the field strength dependent orientation process of the particles.

It can be seen that the orientation of the graphene nanoplates, which are dispersed in 5CB, depends on the field strength and the orientation is reversible by switching the external electric field off.



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	7
2. Orientierung anisotroper Partikel im elektrischen Feld	9
3. Detektion von Dynamik und Struktur anisotroper Teilchen	13
3.1. Untersuchungen mit Röntgenkleinwinkelstreuung	13
3.1.1. Verschiedene Formfaktoren	14
3.1.2. Polydispersität im Radius oder bei der Länge von Zylindern	15
3.1.3. Experimenteller Aufbau der Röntgenkleinwinkelstreuanlage	16
3.2. Untersuchungen mit dynamischer Lichtstreuung	17
3.2.1. Rotations- und Translationsdiffusion	19
3.2.2. Funktionen zur Beschreibung von experimentellen Daten	21
3.2.3. Bestimmung der Größen eines Teilchens	23
3.2.4. Experimenteller Aufbau der dynamischen Lichtstreuanlage	24
4. Probensysteme: Anisotrope Partikel	27
4.1. Kontrolliert gewachsene Polymeraggregate	27
4.1.1. Herstellung zylindrischer Mizellen definierter Länge	30
4.1.2. Bestimmung von Zylinderlänge und -breite	31
4.1.3. Wachstumskinetik der zylindrischen Mizellen	42
4.2. Goldnanostäbchen	45
4.2.1. Herstellung von Goldnanostäbchen definierter Länge	45
4.2.2. Bestimmung von Länge und Breite der Goldnanostäbchen mittels TEM	46
4.3. Graphennanoplättchen	48
4.4. Anisotropes Matrixmaterial: Der Flüssigkristall 5CB	50
4.4.1. Skalarer Ordnungsparameter der nematischen Phase	51
4.4.2. Elektrische Eigenschaften und Freédericksz-Übergang	52
4.5. Partikel dispergiert im anisotropen Matrixmaterial	54
5. Statische Struktur im äußeren elektrischen Feld	55
5.1. Experimenteller Aufbau feldabhängiger SAXS-Messungen	55
5.2. Abschätzung der Übergangsfeldstärke für Orientierung anisotroper Partikel	57
5.2.1. Abschätzung der Orientierungsdauer	60
5.3. Ausrichtungssparameter elektrisch orientierter Proben	60
5.4. Orientierung des Flüssigkristalls 5CB	63
5.5. Orientierung von Goldnanostäbchen	67
5.5.1. Orientierung von Goldnanostäbchen unter Feldeinfluss	73
5.5.2. Orientierung von Goldnanostäbchen dispergiert in 5CB	76
5.6. Orientierung von Graphennanoplättchen	80
5.7. Orientierung kontrolliert gewachsener Polymeraggregate	87
5.8. Zusammenfassung	90
6. Dynamik im äußeren elektrischen Feld	93
6.1. Experimenteller Aufbau feldabhängiger DLS-Messungen	93

6.2. Polystyrolkugeln unter Feldeinfluss als Modell	94
6.2.1. Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung	96
6.2.1.1. Beschreibung der Überlagerung diffusiver und ballistischer Bewegung . .	100
6.3. Goldnanostäbchen unter Feldeinfluss	109
6.3.1. Einfluss von Oberflächenplasmonen auf dynamische Lichtstreuemessungen	109
6.3.2. Orientierung von Goldnanostäbchen	116
6.4. Polymeraggregate unter Feldeinfluss	124
6.5. Zusammenfassung	127
7. Zusammenfassung	129
8. Literatur	130
A. Anhang	141
A.1. Alternative Probenzelle für feldabhängige SAXS-Messungen	141
B. Veröffentlichungen	143
C. Lebenslauf	145

1 Einleitung

Das Kontrollieren und Schalten von anisotropen, nanoskopischen Partikeln in Lösung durch ein äußeres elektrisches Feld spielt eine wichtige Rolle für die Entwicklung neuer Materialien^[1]. Durch den Einfluss des elektrischen Feldes auf diese *stimuli-responsiven* Partikel kann sich u.a. die Löslichkeit und die Konformation der Partikel ändern^[2,3,4,5]. Dadurch finden diese neuen Materialien eine große Anwendung in Bereichen der Medizin, Biologie, Physik und der Materialwissenschaften^[4,5,6]. Beispiele für *stimuli-responsive* Nanopartikel sind Goldnanostäbchen^[1,7,8,9,10,11], Graphennanoplättchen^[12,13] und Diblock Copolymere^[6,14,15,16,17,18,19]. Für die Entwicklung weiterer Anwendungen der *stimuli-responsiven* Partikel ist es u.a. entscheidend, die *Brownsche* Dynamik der Teilchen unter Feldeinfluss zu verstehen^[7].

In dieser Arbeit soll die *Brownsche* Dynamik nanoskopischer, anisotroper Partikel im externen elektrischen Feld diskutiert werden. Die durch das elektrische Feld hervorgerufene, statische Orientierung der Partikel wird mittels Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS: Small Angle X-Ray Scattering) untersucht. Die Diffusion elektrisch orientierter Partikel in verdünnten Suspensionen wird mit der Messmethode der dynamischen Lichtstreuung (DLS: dynamic light scattering) analysiert.

Damit das externe elektrische Feld *in situ* während der Messungen auf die anisotropen Partikel wirken kann, werden spezielle Probenhalter für beide Messmethoden (SAXS und DLS) entwickelt. Diese Probenhalter ermöglichen zudem eine Analyse von Ein- und Ausschaltvorgängen des elektrischen Feldes auf die Partikel.

Die zu untersuchenden, nanoskopischen Partikel müssen über definierte anisotrope Strukturen verfügen, damit der Effekt des elektrischen Feldes auf diese beobachtet und durch geeignete Modelle beschrieben werden kann. So werden zum einen zylindrische Goldnanostäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol oder aus dem Diblock Copolymer Polyisopren-b-Polypropylensulfid (PI-b-PPS) in Wasser und anderen organischen Lösungsmitteln suspendiert. Zum anderen werden durch eine geeignete Kombination aus den zwei teilkristallinen Diblock Copolymeren Polyferrocenylsilan-b-Polydimethylsiloxan (PFS-b-PDMS) und Polyisopren-b-Polyferrocenylsilan (PI-b-PFS) definiert gewachsene, zylindrische Polymeraggregate in einem Lösungsmittelgemisch und Hexan und Tetrahydrofuran (THF) hergestellt. Die Wachstums- kinetik der zylindrischen Polymeraggregate kann mittels DLS untersucht werden. Zusätzlich zu den Goldnanostäbchen und den Polymeraggregaten werden anisotrope Graphennanoplättchen, dispergiert in unterschiedlichen Lösungsmitteln, mittels feldabhängigen SAXS-Messungen untersucht. Für die Goldnanostäbchen und die Graphennanoplättchen wird außerdem der Flüssigkristall 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) als anisotropes Matrixmaterial verwendet.

Durch Untersuchungen mit Röntgenkleinwinkelstreuung können Strukturen von Proben bestimmt werden. Die Röntgenstrahlen streuen dabei an den Elektronen in der Probe. Diese Streuung wird als Streubild auf dem Detektor sichtbar. Ohne den Einfluss eines elektrischen Feldes liefern die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel in Lösung ein isotropes Streubild und weisen somit keine Vorzugsrichtung aus. Wirkt dagegen ein elektrisches Feld auf die anisotropen Partikel, dann findet eine Orientierung der Partikel aufgrund von auftretenden Dipolmomenten statt. Diese Orientierung wird in einem 2D-Detektor als anisotropes Streubild sichtbar. Die Stärke der statischen Orientierung lässt sich mit dem Orientierungs- bzw. Ausrichtungsparameter P , s. Gl. 5.29, ermitteln^[1,15,20]. Ziel der Arbeit ist es u.a. den Parameter feldstärkenabhängig für verschiedene Probensysteme zu bestimmen, um so die durch das elektrische Feld hervorgerufene, statische Orientierung der Partikel analysieren zu können.

Die *Brownsche* Dynamik der anisotropen Partikel wird mit der Messmethode der dynamischen Lichtstreuung analysiert, da diese Methode sehr gut für die Beschreibung von Dynamiken von anisotropen, Nanometer großen Teilchen geeignet ist. Durch das Messen von Intensitätsautokorrelationsfunktionen ist es möglich auf die Diffusion von Teilchen in Lösung zurückzuschließen, die aufgrund von *Brownscher*

Molekularbewegung auftritt, sobald sich Teilchen in einer Suspension befinden. Ein Vergleich von Ergebnissen aus Messungen mit und ohne elektrisches Feld zeigt einen sehr deutlichen Einfluss des elektrischen Feldes auf die Dynamik der Nanopartikelsuspensionen. Ziel der Arbeit ist es ein geeignetes Modell für die Beschreibung des Feldeinflusses auf die Dynamik von anisotropen Partikeln bei dynamischen Lichtstreuemessungen zu entwickeln.

In Kapitel 2 werden verschiedene Arbeiten zu der statischen Orientierung anisotroper Partikel im elektrischen Feld vorgestellt. Die Detektion von Dynamik und Struktur anisotroper Teilchen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und dynamischer Lichtstreuung wird in Kapitel 3 erläutert. Die verwendeten Probensysteme werden in Kapitel 4 charakterisiert. Messungen an den einzelnen Probensystemen und ihre Ergebnisse werden in den Kapiteln 5 und Kap. 6 diskutiert. Eine Zusammenfassung aller gewonnenen Ergebnisse ist in Kapitel 7 aufgeführt.

2 Orientierung anisotroper Partikel im elektrischen Feld

Die durch ein elektrisches Feld hervorgerufene statische Orientierung anisotroper Partikel wurde in zahlreichen Arbeiten untersucht. In diesem Kapitel werden einige Arbeiten an verschiedenen Probensystemen vorgestellt.

Viele Arbeiten beschäftigen sich mit der Orientierung einzelner Mikrophasen in Block Copolymeren. Block Copolymere bilden abhängig von dem Volumenanteil der einzelnen Polymere unterschiedliche Mikrophasen aus^[21]. Diese lassen sich durch ein externes elektrisches Feld orientieren, s. Kap. 5.2.

K. Amundson et al. haben die Ausrichtung von lamellaren Block Copolymermikrophasen mittels feldabhängigen Röntgenkleinwinkelstreuemessungen untersucht^[17,22,23]. T.L. Morkved et al. orientierten dünne Filme aus Diblock Copolymeren in der zylindrischen Phase und ermittelten aus Transmissionselektronenmikroskopiebildern einen Ausrichtungssparameter der Zylinderdomänen abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke (DC Feld)^[24]. T. Thurn-Albrecht et al. berechneten eine minimale freie Energie, oberhalb derer eine Orientierung von zylindrischen und lamellaren Mikrophasen parallel zum elektrischen Feld stattfindet^[18,19,25,26]. Diese Energie hängt von der angelegten Feldstärke und der Differenz der dielektrischen Konstanten der Polymere und der die Polymere umgebenden Medien ab, s. Kap. 5.2. Je größer die Differenz der dielektrischen Konstanten ist, desto geringere Feldstärken werden für eine Orientierung der Domänen benötigt, s. Kap. 5.2^[27,28]. Dass die Orientierung anisotroper Teilchen durch ein äußeres elektrisches Feld von den dielektrischen Konstanten der Teilchen abhängt, wurde bereits 1930 von C.E. Marshall postuliert^[29].

Die Zeitdauer des Orientierungsprozesses der Block Copolymermikrophasen, abhängig von verschiedenen AC- und DC-Feldstärken, wurde von K. Schmidt et al. mittels *in situ* Synchrotron SAXS-Messungen bestimmt^[14]. Diese Zeitdauer ist proportional zur Feldstärke^[14]. Je größer die elektrische Feldstärke ist, desto schneller ist der Orientierungsprozess, s. Kap. 5.2.

Der feldstärkenabhängige Orientierungsprozess von konzentrierten Block Copolymerlösungen, die lamellare Strukturen ausbilden, wurde von A. Böker et al. anhand von SAXS-Messungen analysiert^[30,31,32]. Analog zu diesen Messungen wurden konzentrierte, zylindrische Block Copolymermizellen definierter Länge von J.B. Gilroy et al. mit der Methode der Röntgenweitwinkel- und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht^[15,16]. Das elektrische Wechselfeld, welches auf die Mizellen wirkte, orientierte ab einer Übergangsfeldstärke die zylindrischen Mizellen, s. Kap. 5.2, sodass diese ein anisotropes 2D-Streubild erzeugten.

Zusätzlich zu der feldstärkenabhängigen Orientierung von zylindrischen und lamellaren Block Copolymerstrukturen in Lösung, kann durch das elektrische Feld z.B. ein Phasenübergang von einer Gyroid- in eine zylindrische oder von einer kubischen in eine hexagonale Struktur erzeugt werden^[3,32,33]. Wirkt ein elektrische Feld auf Block Copolymere, die eine kubische- oder Gyroidstruktur ausbilden, dann kann durch die vorhandenen, dielektrischen Grenzflächen in der jeweiligen Struktur die freie Energie unter dem Einfluss des elektrischen Feldes nicht minimiert werden^[3,32,33]. Nur durch einen Phasenübergang in eine zylindrische oder hexagonale Struktur ist es möglich, die freie Energie zu minimieren und eine Orientierung parallel zum elektrischen Feld zu erhalten, s. Kap. 5.2^[3,33]. Diese Phasenübergänge sind reversibel schaltbar durch das elektrische Feld^[3,33].

Der Orientierungsprozess von mineralienhaltigen, anisotropen Plättchen in wässriger Lösung in der isotropen und der nematischen Phase unter dem Einfluss verschiedener, elektrischer Wechselfeldstärken wurde von E. Paineau et al. mittels SAXS-Messungen untersucht^[34]. Die orientierten Plättchen erzeugen ebenfalls ein anisotropes 2D-Streubild. Gleiches gilt für feldstärkenabhängige Messungen an Chitin Na-

nostäbchen^[35].

Die mineralienhaltigen Plättchen in der isotropen Phase verfügen bei einer Feldstärke von $\approx 8 \cdot 10^4 \text{ V/m}$ über einen Ausrichtungsparameter von $P \approx -0.5$, während die Plättchen in der nematischen Phase einen Ausrichtungsparameter von $P \approx 0.8$ besitzen^[34]. Der Grund für die unterschiedlichen Ausrichtungsparameter liegt darin, dass sich die Plättchen in der isotropen Phase parallel zum elektrischen Feld ausrichten, sodass die Plättchendicke eine senkrecht zum angelegten Feld anisotrope Streuung erzeugt, s. Kap. 5.2^[34]. Dadurch, dass die anisotrope Permittivität in der nematischen Phase negativ ist, s. Kap. 4.4.2, findet in der nematischen Phase eine Orientierung der Plättchen senkrecht zum angelegten Feld statt, sodass die Plättchendicke eine parallel zum elektrischen Feld anisotrope Streuung erzeugt^[34].

S. Wu et al., G. Kim und Y.M. Shkel beschäftigen sich in ihren Arbeiten mit dem Orientierungsprozess von Graphennanoplättchen, dispergiert in einem Epoxidharz, abhängig von dem elektrischen Feld, welches auf die Plättchen wirkt^[12,13]. Das Drehmoment, induziert durch das elektrische Feld, welches auf die Plättchen wirkt, hängt nicht nur von der Differenz der verschiedenen dielektrischen Konstanten der Materialien ab, sondern auch von dem Depolarisationsfaktor der Plättchen. Je größer dieser Faktor ist, der von dem Breiten-zu-Längenverhältnis der Partikel abhängt, s. Kap. 5.2, desto geringere Feldstärken werden für eine Orientierung der Teilchen benötigt, s. Kap. 5.2. Die Orientierungszeit hängt von der Orientierung der Plättchen vor Feldeinfluss, von der Viskosität der Matrix und von dem Quadrat der elektrischen Feldstärke ab^[12], s. Kap. 5.2.

Die Ausrichtung von Goldnanostäbchen mit verschiedenen Längen- zu Breitenverhältnissen wurde ebenfalls unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes mit unterschiedlichen Messmethoden in verschiedenen Arbeiten untersucht^[7,8,9,10,11]. Die Goldnanostäbchen verfügen im Gegensatz zu den nicht metallhaltigen Systemen über eine gute elektrische Leitfähigkeit. Das Drehmoment, welches in einem elektrischen Feld auf die Stäbchen wirkt, vergrößert sich ebenfalls bei einem größeren Depolarisationsfaktor der Teilchen und bei einer größeren Differenz der verschiedenen dielektrischen Konstanten, s. Kap. 5.2.

Van der Zande et al. untersuchten in ihrer Arbeit Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 2.6 – 17.4, suspendiert in Wasser, unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes mit einer Frequenz von 10 kHz und konnten feststellen, dass bei Feldstärken von $\approx 1 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ eine Orientierung der Teilchen mit einem Aspektverhältnis von > 12 beobachtet werden kann^[8]. Ahmed et al. zeigten in ihrer Arbeit, dass die Übergangsfeldstärke für Stäbchen mit einem Aspektverhältnis von 15 bei $3 \cdot 10^4 \text{ V/m}$ liegt^[9].

Werden Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 2.5 in einem Flüssigkristall dispergiert, dann sinkt die benötigte Feldstärke für eine Orientierung der Goldteilchen deutlich (von 10^7 V/m auf $\approx 2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$), da sich die Differenz der dielektrischen Konstanten vergrößert^[1,36], s. Kap. 5.2.

Die optischen und dielektrischen Eigenschaften von verschiedenen Flüssigkristallen in ihrer nematischen und smektischen Phase abhängig von einem elektrischen Feld wurden in verschiedenen Arbeiten diskutiert^[37,38,39,40]. Es findet eine Orientierung des nematischen Direktors statt, wenn die Feldstärke des elektrischen Feldes oberhalb einer Übergangsfeldstärke liegt, s. Kap. 4.4.2. Dieser Übergang wird als *Freéderickszübergang* bezeichnet und hängt von den elastischen Konstanten des Flüssigkristalls ab^[41]. Es zeigt sich, dass dieser Übergang bei geringfügig anderen Spannungen stattfindet, wenn Teilchen in dem Flüssigkristall dispergiert werden^[42,43].

Wie in diesem Kapitel verdeutlicht, wurden bereits zahlreiche Untersuchungen der statischen Orientierungsprozesse anisotroper Partikel aufgrund externer elektrischer Felder, welche auf die Partikel wirkten, durchgeführt. Diese Untersuchungen sollen in dieser Arbeit mit feldstärkenabhängigen SAXS-Messungen ergänzt werden. Für die einzelnen Probensysteme soll die Übergangsfeldstärke ermittelt werden, oberhalb derer eine Orientierung der Partikel stattfindet. Findet eine Orientierung statt, muss geklärt werden, ob sich die Teilchen parallel oder senkrecht zum äußeren elektrischen Feld orientieren. Außerdem soll überprüft werden, wie sich das Aspektverhältnis der einzelnen Probensysteme auf die feldstärkenabhängige Orientierung auswirkt. Zusätzlich soll ermittelt werden, welche maximalen Ausrichtungsparameter sich für die verschiedenen Probensysteme abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke ergeben

und durch welche Funktion diese feldstärkenabhängigen Orientierungen beschrieben werden kann. Außerdem ist die Frage zu beantworten, ob sich die benötigte, feldstärkenabhängige Orientierungszeit der verschiedenen Probensysteme innerhalb der Zeitspanne befindet, innerhalb der eine Stabilität der Dispersionen vorliegt.

Ergänzend zu den statischen Orientierungsprozessen liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Analyse dynamischer Orientierungsprozesse, die durch die Diffusion elektrisch orientierter Partikel beschrieben werden können.



3 Detektion von Dynamik und Struktur anisotroper Teilchen

Die Dynamik und die Struktur von anisotropen Teilchen kann mit der Methode der dynamischen Lichtstreuung und der Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmt werden. Die theoretischen Konzepte und die experimentellen Aufbauten beider Methoden werden in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt. Zu beachten ist, dass sich die Struktur von anisotropen Teilchen sowohl mit der Röntgenkleinwinkelstreuung als auch mit der dynamischen Lichtstreuung ermitteln lässt, während die Dynamik der Teilchen in Suspensionen nur mit der DLS detektiert werden kann.

3.1 Untersuchungen mit Röntgenkleinwinkelstreuung

Die Röntgenkleinwinkelstreuung (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS) ist eine Methode zur Strukturbestimmung von Partikeln, die einige Nanometer (1 – 100 nm) groß sind. Dazu zählen z.B. Polymere oder kolloidale Systeme. Röntgenstrahlung wechselwirkt mit Materie über die elektromagnetische Kraft und liegt typischerweise in einem Wellenlängenbereich von 0.5 – 2.5 Å^[44]. Diese Wellenlänge liegt in derselben Größenordnung wie intermolekulare Abstände innerhalb einer zu untersuchenden Probe aus dem Bereich der weichen Materie, was diese Messmethode besonders geeignet für Strukturuntersuchungen macht.

Röntgenstrahlen, die als Photonen aufgefasst werden, besitzen eine Energie E_p , die von der Frequenz ν und der Planckschen Konstante h abhängt:

$$E_p = h \nu \quad (3.1)$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.2)$$

c ist die Lichtgeschwindigkeit und λ gibt die Wellenlänge der Röntgenstrahlung an. Diese Strahlung wird in einer Röntgenröhre erzeugt, die z.B. eine Kupferanode besitzt, sodass die Wellenlänge der $K\alpha$ -Linie des Kupfers entspricht ($\lambda = 1.5406 \text{ Å}$)^[45].

Der Impuls eines Photons lässt sich über die *de Broglie* Relation bestimmen:

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (3.3)$$

Die erzeugten Photonen stellen ein periodisch oszillierendes elektrisches Feld mit einer Frequenz ν_i , einem einfallenden Wellenvektor \vec{k}_i und einer Amplitude A_i dar.

$$|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3.4)$$

Trifft nun ein Photon auf ein elektrisch geladenes Teilchen innerhalb der Probe (z.B. Elektronen), dann regt die einfallende ebene Welle des Photons dieses Teilchen zu einer erzwungenen Schwingung mit gleicher Frequenz an. Das Teilchen emittiert eine Welle. Diese Wellen werden an jeder Position \vec{r} , an der sich ein „Streuer“ in der Probe befindet, erzeugt und überlagert. Die Interferenz der Wellen, die sich aus der Summe der Amplituden einzelner Wellen ergibt, wird mit der Amplitude $A(\vec{q})$ und dem Wellenvektor \vec{k}_f beschrieben. \vec{q} gibt den Streuvektor an und ist definiert als: $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, s. Abb. 3.1.

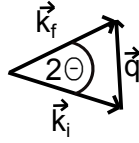


Abbildung 3.1.: Röntgenstreuengeometrie, mit den Wellenvektoren \vec{k}_i und \vec{k}_f , dem Streuvektor \vec{q} und 2θ als Streuwinkel.

Da die Streuung elastisch stattfindet, weil die Energie der gestreuten und nicht gestreuten Welle erhalten bleibt, ist der Betrag beider Wellenvektoren gleich:

$$|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| \quad (3.5)$$

2θ , s. Abb. 3.1, wird als Streuwinkel bezeichnet. Somit gilt für den Betrag des Streuvektors:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (3.6)$$

Am Detektor, der sich im Fernfeld zur Probe befindet, kann die Intensität $I(\vec{q})$ abhängig vom Streuvektor gemessen werden. Die Intensität ist proportional zu dem Betragsquadrat der Amplitude:

$$I(\vec{q}) \propto |A(\vec{q})|^2 \quad (3.7)$$

Die Amplitude $A(\vec{q})$, die auch als Formfaktor bezeichnet wird, kann aus der Dichteverteilung ρ_E der Elektronen ermittelt werden^[44]:

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho_E(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.8)$$

Liegt eine Lösung nicht verdünnt vor, sondern die Streuzentren der einzelnen Teilchen können korrelieren, dann muss neben dem Formfaktor noch der Strukturfaktor $S(\vec{q})$ berücksichtigt werden. Dieser gibt die Verteilung der Positionen einzelner Teilchen in der Lösung an^[46].

$$S(\vec{q}) \sim \int (g(\vec{r}) - 1) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.9)$$

$g(\vec{r})$ ist die Paarkorrelationsfunktion zwischen den einzelnen Teilchenzentren.

Für die gemessene Intensität bedeutet eine nicht verdünnte Lösung ($S(\vec{q}) \neq 1$), dass die Formel 3.7, angepasst werden muss zu:

$$I(\vec{q}) \propto S(\vec{q}) \cdot |A(\vec{q})|^2 \quad (3.10)$$

Da es sich bei den in dieser Arbeit vorgestellten Proben immer um verdünnte Lösungen handelt, wird der Strukturfaktor nicht weiter behandelt.

3.1.1 Verschiedene Formfaktoren

Für den Formfaktor, Gl. 3.8, gibt es für einfache geometrische Formen analytische Lösungen des Integrals. So ergibt sich z.B. für Kugeln folgender Formfaktor^[44,45,47]:

$$A(q, R) = 4\pi(\rho_K - \rho_L)R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \quad (3.11)$$

R gibt den Kugelradius an, ρ_K und ρ_L beschreiben die Elektronendichten der Kugel und des Lösungsmittels (Matrix), in der die Kugeln dispergiert sind. Die Differenz von ρ_K und ρ_L bezeichnet man als Streukontrast. Je größer der Kontrast ist, desto höher ist die detektierbare Intensität^[44]. Monodisperse Zylinder der Länge L und einem Radius R ergeben den Formfaktor,^[45,47]:

$$A(q, R, L, \alpha) = 2(\rho_K - \rho_L) \frac{\sin(2qL \cos(\alpha))}{2qL \cos(\alpha)} \frac{J_1(qR \sin(\alpha))}{qR \sin(\alpha)} \quad (3.12)$$

Die Elektronendichte der Zylinder ist ρ_Z und $J_1(x)$ gibt die Besselfunktion 1. Ordnung an. α beschreibt den Winkel zwischen der Hauptzylinderachse und dem Streuvektor q . Aus Gleichung 3.12 ergibt sich somit für die gestreute Intensität (einer verdünnten Suspension):

$$I(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} A(q, R, L, \alpha)^2 \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.13)$$

Das Integral über α mittelt die Intensität aller möglichen Orientierungen des Zylinders. Verfügt der Zylinder über einen Kern K und eine Schale S mit der Dicke D , so ändert sich Gleichung 3.13 folgendermaßen^[47]:

$$K = \frac{\sin(2qL \cos(\alpha))}{2qL \cos(\alpha)} \frac{J_1(qR \sin(\alpha))}{qR \sin(\alpha)}; \quad S = \frac{\sin(2q(L+D) \cos(\alpha))}{2q(L+D) \cos(\alpha)} \frac{J_1(q(R+D) \sin(\alpha))}{q(R+D) \sin(\alpha)} \quad (3.14)$$

$$I(q, R, L) = \int_0^{\pi/2} (2K(\rho_{\text{Kern}} - \rho_S) + 2S(\rho_S - \rho_L))^2 \sin(\alpha) d\alpha \quad (3.15)$$

ρ_{Kern} , ρ_S und ρ_L sind die Elektronendichten des Kerns, der Schale und des Lösungsmittels.

3.1.2 Polydispersität im Radius oder bei der Länge von Zylindern

Liegt eine Größenverteilung in der Länge oder im Radius des Zylinders vor, dann muss diese Polydispersität in der gestreuten Intensität berücksichtigt werden. Dies kann z.B. durch eine normalisierte *Schulz* Verteilung $f(r)$ geschehen,^[48,49]. Als Beispiel sei in den nachfolgenden Formeln eine Polydispersität im Radius eines Zylinders ohne Schale vorhanden.

$$I(q, R_{\text{MW}}, L) = \int_0^{\infty} \int_0^{\pi/2} f(r) A(q, r, L, \alpha)^2 \sin(\alpha) d\alpha dr \quad (3.16)$$

$f(r)$ ist dabei definiert als:

$$f(r) = (z+1)^{z+1} \frac{r}{R_{\text{MW}}} \frac{\exp\left(-(z+1) \frac{r}{R_{\text{MW}}}\right)}{R_{\text{MW}} \Gamma(z+1)} \quad (3.17)$$

In dem Parameter z ist die Polydispersität PDI enthalten:

$$z = \frac{1}{PDI^2} - 1 \quad (3.18)$$

$$PDI = \frac{\sigma}{R_{\text{MW}}} \quad (3.19)$$

R_{MW} ist der Mittelwert des Radius, Γ ist die Gammafunktion und σ^2 gibt die Varianz der Verteilung an.

3.1.3 Experimenteller Aufbau der Röntgenkleinwinkelstreuanlage

Die verwendete Röntgenstreuapparatur ist ca. 3.5 m lang, s. Abb. 3.2. Ausgehend von der Röntgenröhre, die eine Kupferanode ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) besitzt, trifft der Röntgenstrahl direkt nach der Röhre auf einen Multilayerspiegel und wird so monochromatisiert. Die drei Lochblenden vor der Probenkammer sorgen dafür, dass die Strahldivergenz begrenzt wird. Der Röntgenstrahl besitzt beim Auftreffen auf die Probe einen Durchmesser von 0.4 mm. Die Probe befindet sich in der Probenkammer, in der, mit Hilfe einer angeschlossenen Pumpe, Vakuum erzeugt werden kann ($\approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$). Außerdem ist es möglich mittels geeignetem Probenhalter ein elektrisches Feld auf die Probe wirken zu lassen, während sich diese im Vakuum befindet. Nach der Streuung an der Probe wird der gestreute Röntgenstrahl entweder in

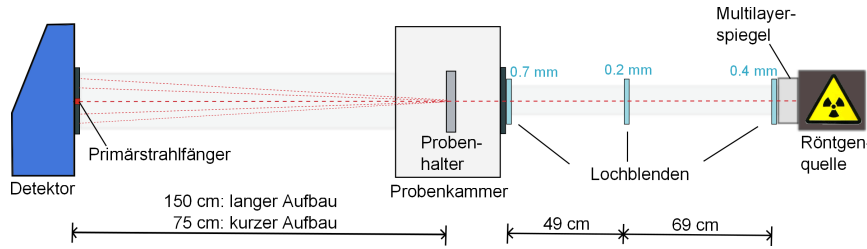
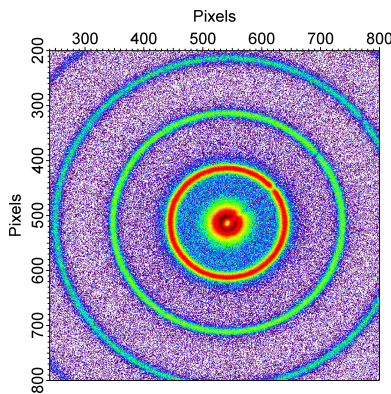
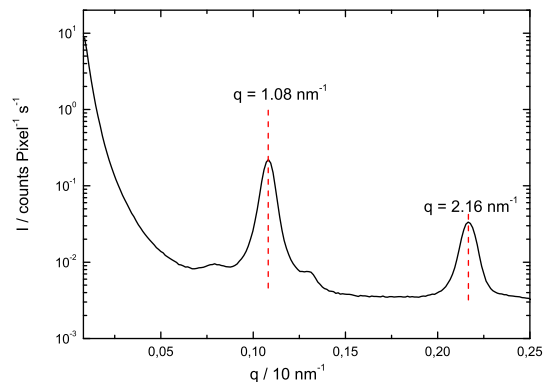


Abbildung 3.2.: Aufbau der Röntgenkleinwinkelstreuanlage.

75 cm Abstand oder in 150 cm Abstand detektiert. Vor dem Detektor befindet sich der Primärstrahlfänger, der dafür sorgt, dass der Primärröntgenstrahl nicht auf den Detektor treffen kann, da dieser den Detektor zerstören würde. Durch den Abstand zum Detektor kann die Größe des Streuvektorbereichs variiert werden. Dabei sorgt der große Abstand dafür, dass kleinere Streuvektoren untersucht werden können ($q : 0.008 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$). Beim kurzen Aufbau können die q -Werte zwischen $0.02 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ variieren. Die Auflösung von q liegt bei $\approx 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ [45,46]. Dieser Wert entspricht dem minimalen Abstand von zwei Pixeln. Der Detektor ist ein mit Argon gefüllter Multiwire-Detektor der Firma *Molecular Metrology* und kann ein 2D Streubild in der Detektionsebene erzeugen. Die q -Skala im Streubild wird durch



(a)



(b)

Abbildung 3.3.: (a) Die aufgenommenen Messdaten von Silberbehenat. Die Ringe entstehen durch die Braggstreuung an der kristallinen Doppelschichtstruktur der Probe [50].
(b) Nach Kalibrierung mit den Winkelwerten der ersten zwei Peaks führt eine Polartransformation des linken Bildes und Summation der zu einem q gehörenden Intensitäten zu einer q -abhängigen Messkurve.

eine Messung von Silberbehenat kalibriert, s. Abb. 3.3a, da Silberbehenat sehr gut streut und deutliche

Braggpeaks erzeugt, s. Abb. 3.3b, deren Positionen bekannt sind^[45,50]. Durch eine Polartransformation und Aufsummation der zu einem q gehörenden Intensitäten wird ein Streubild erzeugt.

Die Röntgenröhre (mit Kupferanode) wird mit einer Spannung von 40 kV und mit einem Anodenstrom von 55 mA betrieben. Bei der angeschlossenen Apparatur wird ein Punktfokus benutzt.

Die in dieser Arbeit verwendeten Probensysteme liegen alle in flüssiger Form vor und wurden mittels Einwegspritze in Kapillaren aus Borsilikatglas gefüllt. Die Kapillaren von der Firma *WJM-Glas/Müller GmbH* besitzen einen Durchmesser von $1.5 \text{ mm} \pm 0.25 \text{ mm}$ und eine Wandstärke von 0.01 mm. Mittels Gasbrenner wurden die Kapillaren verschlossen und in den Probenhalter eingeführt. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

3.2 Untersuchungen mit dynamischer Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreuung (Dynamic Light Scattering : DLS) ist der Oberbegriff für verschiedene Lichtstreuungsmethoden wie z.B. Raman-, Brillouin- und Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Da in dieser Arbeit nur das Verfahren der PCS verwendet wurde, wird die Photonenkorrelationsspektroskopie einfachheitshalber mit dem Synonym dynamische Lichtstreuung gleichgesetzt.

Die in dieser Arbeit verwendete Lichtstreuungsanlage deckt einen q -Bereich von $1 \cdot 10^{-2} - 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ ab, s. Kap. 3.2.4. Dadurch lassen sich Teilchen in einem Größenbereich von einigen Nanometern untersuchen. Die DLS arbeitet mit (quasi-) elastischer Streuung. Durch die sich in *Brownscher* Molekularbewegung^[51] befindlichen Atome findet eine geringe Variation der Frequenz aufgrund des Dopplereffektes statt, sodass die Streuung nicht vollständig elastisch stattfindet^[52]. Diese quasi-elastischen Streubeiträge werden im Experiment nicht von den elastischen Beiträgen unterschieden^[52].

Trifft ein monochromatischer Lichtstrahl auf die Probe, dann wird das Licht an der Probe gestreut. Dabei wird der Lichtstrahl, wie bei der Röntgenkleinwinkelstreuung, als elektromagnetische Welle aufgefasst. Die Atome in der Probe werden dem elektrischen Feld des Lichtes ausgesetzt und senden ebenfalls Wellen aus. Die Superposition aller erzeugten Wellen entspricht dem gestreuten Licht. Das gestreute Licht bzw. seine Intensität kann abhängig vom Streuwinkel 2θ mit einem Detektor aufgenommen werden. 2θ wird analog zur SAXS als der Winkel zwischen dem Wellenvektor des einfallenden und des gestreuten Strahls angegeben, s. Abb. 3.1.

Aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegungen können Teilchen in der Lösung translatieren, rotieren oder vibrieren. Diese dynamischen Prozesse sorgen für lokale Brechungsindexfluktuationen^[45,53], deren Streubild mit dem Detektor als zeitlich fluktuierende Intensitäten gemessen werden. Dies unterscheidet die dynamische von der statischen Lichtstreuung. Bei der statischen Lichtstreuung wird die zeitgemittelte Intensität ausgewertet, während bei der dynamischen Lichtstreuung die zeitabhängige Intensität betrachtet wird. Zusätzlich wird zwischen homodyner und heterodyner Streuung unterschieden. Bei der homodyn Messmethode fällt nur gestreutes Licht auf den Detektor, während das gestreute Licht bei der heterodyn Methode noch mit dem Licht eines lokalen Oszillators gemischt wird.

Die Dynamik eines Systems lässt sich mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmen. Dazu werden Korrelationsfunktionen von zeitabhängigen Intensitäten ausgewertet. Aus diesen Funktionen können die Diffusionskoeffizienten der Teilchen ermittelt werden. Diese Koeffizienten hängen von der Größe und Form der Teilchen ab.

Betrachtet man nun die zeitabhängige Intensität I , dann fluktuiert diese um einen Mittelwert $\langle I \rangle$, s. Abb. 3.4a. Den zeitlichen Mittelwert der Intensität erhält man aus dem Integral der einzelnen Intensitäten normiert auf die betrachtete Zeit^[53]:

$$\langle I \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t') dt' \quad (3.20)$$

Wichtig ist, dass die betrachtete Zeitspanne T sehr groß gegenüber der Dauer von Fluktuationen ist. Vergleicht man nun die Intensität zum Zeitpunkt t' mit der Intensität zum Zeitpunkt $t+t'$, dann wird sich

die Intensität für sehr kleine Werte von t kaum von der „Anfangsintensität“ unterscheiden. Man spricht von einer Korrelation zwischen $I(t')$ und $I(t+t')$. Für große Zeiten von t geht die Korrelation verloren. Mathematisch lässt sich dieses Verhalten mittels einer Autokorrelation für die Intensität beschreiben^[53]:

$$\langle I(0)I(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T I(t') I(t' + t) dt' \quad (3.21)$$

Die Intensitätsautokorrelation ist zum Zeitpunkt $t = 0$ maximal, Gl. 3.22, während sie bei großen Werten von t auf ein Minimum abfällt, Gl. 3.23. Die Grenzfälle lauten:

$$\langle I(0)I(t=0) \rangle = \langle I^2 \rangle \quad (3.22)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle I(0)I(t) \rangle = \langle I(0) \rangle \langle I(t) \rangle = \langle I \rangle^2 \quad (3.23)$$

Die Autokorrelationsfunktion nimmt zwischen beiden Grenzfällen ($\langle I^2 \rangle$ und $\langle I \rangle^2$) ab. Dieser Abfall lässt sich häufig durch eine exponentielle Funktion beschreiben^[53]:

$$\langle I(0)I(t) \rangle = \langle I \rangle^2 + (\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (3.24)$$

In Abbildung 3.4a ist der zeitliche Verlauf der Intensität schwankend um einen Mittelwert und in Abb. 3.4b der Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion abhängig von der Zeit aufgetragen. Der Parame-

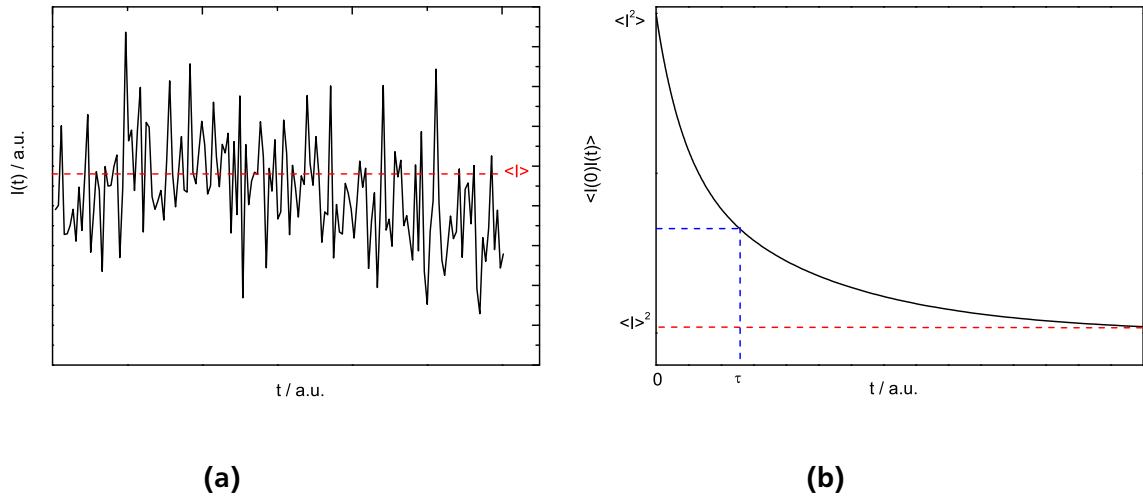


Abbildung 3.4.: (a) Beispielhafter Zeitverlauf der Intensität, der um eine mittlere Intensität $\langle I \rangle$ schwankt. (b) Beispiel einer Intensitätsautokorrelationsfunktion mit einer Relaxationszeit τ . Eingezeichnet sind beide Grenzfälle aus Gl. 3.22 und Gl. 3.23.

ter τ in Gleichung 3.24 gibt die Relaxationszeit an. Diese Zeit hängt von den zeitlichen Fluktuationsprozessen der Probe ab.

Damit die Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_2 - 1$, s. Abb. 3.4b, von 1 auf 0 abfällt, wird Gleichung 3.24 umgeformt zu:

$$g_2(t) - 1 = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle - \langle I \rangle^2}{\langle I^2 \rangle - \langle I \rangle^2} \quad (3.25)$$

Diese Gleichung 3.25 definiert g_2 .

Da man im Experiment zwar die Intensitätsautokorrelationen bestimmen kann, die eigentlichen physikalischen Prozesse allerdings die gestreute Amplitude des elektrischen Feldes $E(t)$ vorgibt, muss neben der Intensitätsautokorrelation ebenfalls die Feldautokorrelation bestimmt werden. Diese lässt sich analog zu Gl. 3.21 berechnen^[53]:

$$\langle E(0)E^*(t) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T E(t')E^*(t' + t) dt' \quad (3.26)$$

Für die normierte Autokorrelation des Feldes ergibt sich somit:

$$g_1(t) = \frac{\langle E(0)E^*(t) \rangle - \langle E \rangle^2}{\langle E^2 \rangle} \quad (3.27)$$

Liegt ein System vor, welches als statistisch unabhängig vom Probenvolumen betrachtet werden kann, dann hängen g_1 aus Gl. 3.27 und g_2 aus Gl. 3.25 über die *Siegertrelation* zusammen^[53,54]:

$$g_2(t) - 1 = C|g_1(t)|^2 \quad (3.28)$$

C wird als Flächenkohärenzfaktor bezeichnet und ist eine apparaturabhängige Konstante zwischen null und eins. C wird in Näherung oft als 1 gesetzt, wobei sich der Wert verkleinert, sobald z.B. über mehr als eine Intensitätskohärenzfläche, ein sogenannter Speckle, gemittelt wird^[55,56].

Im Experiment wird $g_2(t) - 1$ gegen den Logarithmus der Zeit aufgetragen, wobei $\langle I \rangle^2$ bei großen Zeiten idealerweise null ist, sodass die Autokorrelationsfunktion von eins auf null abfällt, s. Abb 3.5.

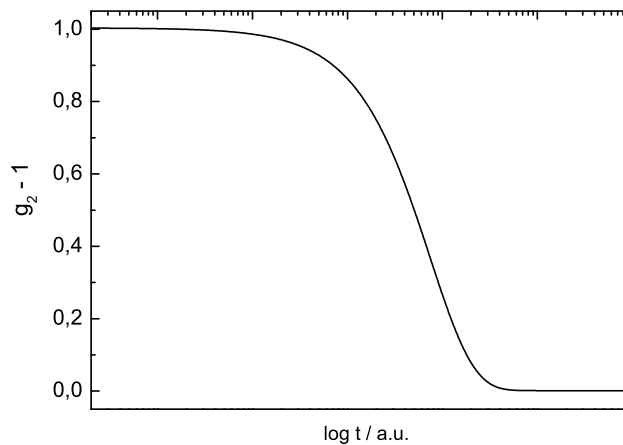


Abbildung 3.5.: Exemplarischer Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion abhängig von der Zeit.

Sobald eine Probe polydispers ist, was in der Realität immer der Fall ist, dann findet der Korrelationsabfall nicht bei einer Relaxationszeit τ statt, sondern es überlagern sich mehrere Abfallprozesse, sodass eine Relaxationszeitenverteilung um eine mittlere Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ vorliegt.

3.2.1 Rotations- und Translationsdiffusion

Teilchen in Lösung können aufgrund der *Brownschen* Molekularbewegungen^[51], wie bereits erwähnt, Rotationen und Translationen durchführen. Beide Bewegungsformen sind unabhängig voneinander. Die

Größe der Teilchen entscheidet im Experiment wie schnell die Korrelation der Intensität abfällt. Abhängig von der Struktur der Teilchen kann es zu Polarisationsänderungen der elektromagnetischen Welle kommen, wenn einfallendes Licht an den Teilchen gestreut wird. Durch das einfallende Licht werden Dipolmomente μ induziert. Diese strahlen wiederum elektromagnetische Wellen ab.

$$\mu(t) = \alpha \cdot E(t) \quad (3.29)$$

α gibt die Polarisierbarkeit an.

Experimentell kann zwischen verschiedenen Polarisierungen unterschieden werden. So ist die Lichtstreu- anlage derart aufgebaut, dass der einfallende Lichtstrahl vertikal zur Streuebene polarisiert ist. Nach der Streuung an den Teilchen kann es zu einer Drehung der Polarisation kommen. Mit Hilfe der Ana- lysatoreinstellung kann die Polarisation des gestreuten Lichts untersucht werden: Entweder ist es wie vor der Streuung noch vertikal zur Streuebene polarisiert und es hat keine Drehung der Polarisation stattgefunden, oder die Polarisation ist durch Drehung horizontal zur Streuebene polarisiert. Rotations- bewegungen sorgen für eine Drehung der Polarisation, während Translationsdiffusionen die Polarisation nicht verändern. Die Separation von Rotation und Translation geschieht somit über die Einstellung des Polarisators und des Analysators mit vertikal-vertikal (VV) polarisiertem Licht für Translationsbewegun- gen und vertikal-horizontal (VH) polarisiertem Licht für Rotationsbewegungen^[45,57].

Die Polarisierbarkeit eines Systems geht über den Polarisierbarkeitstensor α in die Berechnung der Feld- autokorrelation $g_1(t)$ ein. Im einfachsten Fall liegen sphärische Teilchen in einer verdünnten Lösung vor, sodass sich ihre Feldautokorrelation berechnen lässt nach^[53]:

$$g_1(t) = \vec{n}_i \vec{n}_f \alpha^2 \exp(-q^2 D_{\text{trans}} t) \quad (3.30)$$

\vec{n}_i und \vec{n}_f sind die Einheitsvektoren der einfallenden bzw. gestreuten Polarisation. \vec{q} ist der Streuvektor, der analog zur Röntgenkleinwinkelstreuung definiert ist als:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n \sin(\theta)}{\lambda} \quad (3.31)$$

λ gibt die Wellenlänge des eingestrahlen Lichtes an, 2θ ist der Streuwinkel und n der Brechungsindex des Lösungsmittels bei einer definierten Temperatur. Bei SAXS-Messungen ist $n = 1$. D_{trans} aus Gl. 3.30 beschreibt den Translationsdiffusionskoeffizienten. Dieser ergibt sich aus der mittleren quadratischen Verschiebung des Schwerpunktes der Teilchen^[53]:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6D_{\text{trans}} t \quad (3.32)$$

Dieser Zusammenhang gilt, da die Bewegung diffundierender Teilchen in einer verdünnten Lösung zufäl- lig stattfindet (*Random Walk*). Aufgrund von Stößen ändern die Teilchen in einem Zeitintervall t ständig ihre Richtung. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Teilchen eine Verschiebung $\Delta \vec{r}(t)$ in der Umgebung vom Ort \vec{r} erfährt, lässt sich über eine *Gauss* Verteilung beschreiben^[53]:

$$G_s(\vec{r}, t) = \left[\frac{2\pi}{3} \langle \Delta r^2(t) \rangle \right]^{-\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{-3r^2}{2\langle \Delta r^2(t) \rangle} \right] \quad (3.33)$$

Die Fouriertransformierte von $G_s(\vec{r}, t)$ ist die selbst-intermediäre Streufunktion $F_s(\vec{q}, t)$ ^[53]:

$$F_s(\vec{q}, t) = \int G_s(\vec{r}, t) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d^3r = \exp \left(\frac{-q^2 \langle \Delta r^2(t) \rangle}{6} \right) = \exp(-q^2 D_{\text{trans}} t) \quad (3.34)$$

Bei zylindrischen Teilchen verfügt der Polarisationsensor α über Komponenten parallel ($\alpha_{||}$) und senkrecht (α_{\perp}) zur Längsachse der Zylinder:

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_{||} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{pmatrix} \quad (3.35)$$

Für die Korrelationsfunktionen des elektrischen Feldes $E(t)$ erhält man somit^[53]:

$$E_{VV}(t) = \langle N \rangle \left(\gamma^2 + \frac{4}{45} \beta^2 \exp(-6D_{\text{rot}}t) \right) \exp(-q^2 D_{\text{trans}}t) \quad (3.36)$$

$$E_{VH}(t) = \frac{1}{15} \langle N \rangle \beta^2 \exp(-6D_{\text{rot}}t) \exp(-q^2 D_{\text{trans}}t) \quad (3.37)$$

Aus diesen Gleichungen lassen sich die normierte Autokorrelationsfunktion des Feldes g_1 bestimmen, vgl. Gl. 3.27. Diese Gleichungen gelten, wenn keine Rotations-Translationskopplung vorliegt und verdünnte Lösungen betrachtet werden. Außerdem muss sich die Translationsbewegung der Teilchen über die translativ Diffusionsgleichung beschreiben lassen. Diese ist gegeben als^[53]:

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D_{\text{trans}} \nabla^2 c(\vec{r}, t) \quad (3.38)$$

$c(\vec{r}, t)$ gibt die Konzentration der Teilchen am Ort \vec{r} an. Die Rotationsbewegung der Teilchen muss sich über die Rotationsdiffusionsgleichung beschreiben lassen^[53]:

$$\frac{\partial c(\vec{u}, t)}{\partial t} = -D_{\text{rot}} \hat{L}^2 c(\vec{u}, t) \quad (3.39)$$

\vec{u} beschreibt die Orientierung der Teilchen, \hat{L} ist der dimensionslose Bahndrehimpulsoperator^[53] und D_{rot} ist die Rotationsdiffusionskonstante.

γ und β in Gl. 3.36 und Gl. 3.37 geben den isotropen und den anisotropen Teil des Polarisierbarkeitsensors an.

$$\gamma = \frac{1}{3} (\alpha_{||} + 2\alpha_{\perp}) \quad (3.40)$$

$$\beta = \alpha_{||} - \alpha_{\perp} \quad (3.41)$$

Da der Anteil der anisotropen Streuung in der VV-Geometrie meistens sehr gering ist, wird der Faktor $\frac{4}{45} \beta^2 \exp(-6D_{\text{rot}}t)$ in Gleichung 3.36 oft vernachlässigt und die „reine“ Translationsdiffusion der Teilchen kann mit der VV-Geometrie bestimmt werden. In VH findet immer eine Überlagerung von Rotation und Translation statt.

3.2.2 Funktionen zur Beschreibung von experimentellen Daten

Um die Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizienten aus den experimentell bestimmten Daten zu erhalten, werden empirische Funktionen verwendet, die den abfallenden Kurvenverlauf gut beschreiben. Ein Beispiel für so eine Funktion wurde von G. Williams und D.C. Watts (*KWW-Funktion*) nach einer Idee von R. Kohlrausch entwickelt^[58,59]. Die Feldautokorrelation lässt sich beschreiben als:

$$g_1(t) = A \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right) \quad (3.42)$$

Für die Intensitätsautokorrelation g_2 , die gemessen wird, ergibt sich nach der *Siebertrelation* (für $C = 1$) daraus:

$$g_2(t) - 1 = A \cdot \exp\left(-2\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta\right) \quad (3.43)$$

A wird als Amplitude bezeichnet und β ist der sogenannte Streckungsparameter. Für ideal monodisperse Proben wäre $\beta = 1$. In der Realität liegt β zwischen null und eins und ist somit ein Maß für die Polydispersität der Teilchen, wenn davon ausgegangen werden kann, dass keine Überlagerung von Rotations- und Translationsdiffusion stattfindet.

Die mittlere Relaxationszeit $\langle\tau\rangle$ der Relaxationszeitenverteilung kann aus den Parametern τ und β aus der KWW-Funktion bestimmt werden:

$$\langle\tau\rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad (3.44)$$

Aus den Gleichungen 3.37, 3.42 und 3.43 muss folgender Zusammenhang für die mittlere Relaxationszeit $\langle\tau\rangle$, den Streuvektor q und den Translationsdiffusionskoeffizienten D_{trans} gelten:

$$\frac{1}{\langle\tau_{\text{VV}}\rangle} = D_{\text{trans}} q^2 \quad (3.45)$$

Über diesen Zusammenhang kann nun der Translationsdiffusionskoeffizient aus den winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationen bestimmt werden. Analog dazu lässt sich der Rotationsdiffusionskoeffizient über folgende Formel ermitteln:

$$\frac{1}{\langle\tau_{\text{VH}}\rangle} = D_{\text{trans}} q^2 + 6D_{\text{rot}} \quad (3.46)$$

Treten mehrere Relaxationsprozesse gleichzeitig auf, dann zeigt sich dies durch ein „stufenhaftes“ Abfallen der Intensitätsautokorrelationsfunktion g_2 . Befinden sich in einem System z.B. zwei unterschiedliche Größen an Teilchen, dann lassen sich die experimentell gewonnenen Daten mit einer Summe aus zwei KWW-Funktionen beschreiben, sodass für jeden teilchengrößenabhängigen Korrelationsabfall eine Amplitude, ein Streckungsparameter und eine Relaxationszeit ermittelt werden kann:

$$g_2(t) - 1 = \left(A_1 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_1}\right)^{\beta_1}\right) + A_2 \cdot \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_2}\right)^{\beta_2}\right) \right)^2 \quad (3.47)$$

Mit einer Cumulantenentwicklung ist es möglich direkt die Polydispersität PDI eines Teilchensystems zu bestimmen^[60,61,62,63]. Diese gibt an wie groß die Partikelgrößenverteilung in dem Teilchensystem ist. Für $g_2(t) - 1$ gilt dann:

$$g_2(t) - 1 = A \cdot \exp\left(-2\left(\frac{t}{\tau}\right)\right) \cdot \left(1 + \frac{1}{2}D t^2 - \frac{1}{6}E t^3 - \dots\right) \quad (3.48)$$

D ist die Varianz und E beschreibt die Asymmetrie der Partikelgrößenverteilung. Die Polydispersität PDI einer winkelabhängigen Intensitätskorrelationsfunktion ergibt sich aus der Varianz und der mittleren Relaxationszeit:

$$PDI = \langle\tau^2\rangle \cdot D = \langle\tau^2\rangle \left(\frac{1}{\langle\tau^2\rangle} - \frac{1}{\langle\tau\rangle^2} \right) \quad (3.49)$$

Um die mittels DLS bestimmte Größe der Teilchen mit der Größenbestimmung der Teilchen, bestimmt aus Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM) und SAXS-Messungen, vergleichen zu können, muss

der Intensitätsmittelwert aus den DLS-Messungen in eine Anzahlwichtung von Teilchen „konvertiert“ werden^[61,62,63,64]. Nach Hanus et al. ergibt sich für den mittleren Radius R_{conv} von sphärischen Teilchen folgende *Schulz* Verteilung^[63,64]:

$$R_{\text{conv}} = R_{\text{DLS}} \left(\frac{1 - 4 \cdot PDI}{1 + 4 \cdot PDI} \right) \quad (3.50)$$

Die Standardabweichung σ_{conv} des Radius kann folgendermaßen bestimmt werden^[63,64]:

$$\sigma_{\text{conv}} = \frac{\sqrt{PDI \cdot (1 - 4 \cdot PDI)}}{1 + PDI} \quad (3.51)$$

3.2.3 Bestimmung der Größen eines Teilchens

Für sphärische Teilchen lässt sich nach der *Stokes-Einstein*- und *Debye* Gleichung direkt der hydrodynamische Radius R_H eines Teilchens aus den Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizienten bestimmen^[65].

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D_{\text{trans}}} = \frac{k_B T}{8\pi\eta D_{\text{rot}}^3} \quad (3.52)$$

k_B ist die *Boltzmann* Konstante und η gibt die Viskosität des Lösungsmittels an, welche temperaturabhängig ist. Je höher die Temperatur, kleiner die dispergierten Teilchen und geringer die Viskosität sind, desto schneller diffundieren die Teilchen durch das Lösungsmittel.

Für zylinderförmige Teilchen muss die *Stokes-Einstein* Gleichung erweitert werden. Wie genau diese Erweiterung aussieht, hängt von der Steifigkeit und dem Längen- zu Breitenverhältnis der Zylinder ab. Unabhängig vom Modell gilt für die Translations- und Rotationsdiffusion allerdings immer, dass sie sich in zwei Komponenten aufspalten. D_{\parallel} und D_{\perp} zeigen parallel bzw. senkrecht zur Zylinderachse. Für die Diffusion ergibt sich somit:

$$D_{\text{trans}} = \frac{1}{3} (D_{\parallel, \text{trans}} + 2D_{\perp, \text{trans}}) \quad (3.53)$$

$$D_{\text{rot}} = \frac{1}{3} (D_{\parallel, \text{rot}} + 2D_{\perp, \text{rot}}) \quad (3.54)$$

Über folgende Gleichungen lassen sich nun die hydrodynamische Länge L und die hydrodynamische Breite d von Zylindern berechnen^[57,66]:

$$D_{\text{trans}} = \frac{k_B T}{3\pi\eta L} \left(\ln\left(\frac{L}{d}\right) + \kappa \right) \quad (3.55)$$

$$D_{\text{rot}} = \frac{3k_B T}{\pi\eta L^3} \left(\ln\left(\frac{L}{d}\right) + \zeta \right) \quad (3.56)$$

κ und ζ sind sogenannte Endeffekt-Korrekturen. Diese Korrekturterme ändern sich bei unterschiedlichen Modellen.

Für das Verhältnis von Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten gilt in erster Näherung^[57]:

$$\frac{D_{\text{rot}}}{D_{\text{trans}}} = \frac{9}{L^2} \quad (3.57)$$

Das von S. Broersma entwickelte Modell hat eine Gültigkeit bei Zylindern mit einem Längen- zu Breitenverhältnis von $L/d > 4.6$ ^[67]. κ und ζ lauten dann:

$$\kappa = 0.386 - \frac{0.15}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)} - \frac{10.8}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)^2} + \frac{27.5}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)^3} - \dots \quad (3.58)$$

$$\zeta = -0.447 - \frac{0.2}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)} - \frac{16}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)^2} + \frac{63}{\ln\left(\frac{2L}{d}\right)^3} - \dots \quad (3.59)$$

Liegen kleinere Längen- zu Breitenverhältnisse vor ($2 < \frac{L}{d} < 20$), dann wird das Modell von Tirado et al. mit folgenden Korrekturtermen gültig^[57,66]:

$$\kappa = 0.312 + 0.565 \frac{d}{L} - 0.1 \frac{d^2}{L^2} \quad (3.60)$$

$$\zeta = -0.662 + 0.917 \frac{d}{L} - 0.05 \frac{d^2}{L^2} \quad (3.61)$$

Beide Modelle von Broersma und Tirado sind für nahezu starre Zylinder gültig.

3.2.4 Experimenteller Aufbau der dynamischen Lichtstreuanlage

Der schematische Aufbau der verwendeten Lichtstreuapparatur ist in Abb. 3.6 dargestellt. Der Aufbau befindet sich auf einem optischen Tisch. Der verwendete Laser in dieser Arbeit ist ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ und einer Leistung von 25 mW der Firma *JDSU*. Er besitzt ein Extinktionsverhältnis von 500 : 1. Der Laserstrahl besitzt laut Hersteller eine Breite von 0.7 mm. Über zwei Umlenkspiegel wird der Strahl durch einen Abschwächer geleitet. Dieser wird per Computer automatisch so gesteuert, dass die Intensität des Lichtstrahls nicht zu groß für die Detektoren ist, damit diese keine Schäden durch zu hohe Intensitäten bekommen. Der Abschwächer kann die Intensität logarithmisch in sieben Stufen zwischen 0.1 – 100 % Abschwächung regeln. Nach dem Abschwächer trifft der Laserstrahl auf den Polarisator, der die Polarisation des Strahls vertikal „nachpolarisiert“. Zu Beginn der Arbeit wurde mit einem Glan-Laser-Polarisator der Firma *Thorlabs*, der ein Extinktionsverhältnis von 10^5 : 1 besitzt, gearbeitet. Um das Extinktionsverhältnis noch zu verbessern, wurde der Polarisator durch ein Glan-Thompson Polarisationsprisma der Firma *Bernhard Halle Nachfl. GmbH* mit einem Lösungsunterschied von mindestens 10^6 : 1 ausgetauscht. Eine anschließende Sammellinse fokussiert den Laserstrahl in die Probe. Der Abstand zwischen Linse und Probenküvette beträgt ungefähr 29 cm. Die flüssige Probe befindet sich in einer Glasküvette mit einem Durchmesser von 1 cm oder 2 cm. Die Glasküvette steht innerhalb eines Index-matching-Bades. Dieses Bad besitzt einen zu der Küvette sehr ähnlichen Brechungsindex und täuscht somit eine viel größere Küvette vor, um das Auftreten unerwünschter Reflexe an der Küvettenwand zu minimieren. Über eine angeschlossene Temperaturregelung, die mit einem Gemisch aus Wasser und Glycerin arbeitet, kann das Bad und somit die Probe temperiert werden. Die Temperatur kann zwischen $\approx 5^\circ\text{C}$ und $\approx 95^\circ\text{C}$ eingestellt werden. Alle Messungen in dieser Arbeit wurden bei 20°C durchgeführt.

Durch den Analysator wird nach dem Streuprozess die vertikal oder horizontal polarisierte Komponente (VV- oder VH-Geometrie) des gestreuten Lichtes durchgelassen. Der Analysator, ein Linear-Folien-Polarisator von *Thorlabs* mit Extinktionsverhältnis von 10^5 : 1, wurde während der Arbeit ebenfalls getauscht. Der neu eingebaute Polarisator, ebenfalls von *Bernhard Halle Nachfl. GmbH*, verfügt über ein Extinktionsverhältnis von 10^8 : 1. So kann sichergestellt werden, dass keine Mischung von Polarisationen detektiert wird. Beide Polarisatoren können mit einer Genauigkeit von etwa 20 Bogensekunden eingestellt werden. Nach dem Analysator trifft das gestreute Licht auf eine optische Faser und wird an die Detektoren weitergeleitet. Bei den Detektoren handelt es sich um die *DualALV-High Q.E. APDs* der *ALV GmbH*. Durch einen Strahlteiler wird der Strahl aufgeteilt und trifft auf beide Avalanche Photodioden.

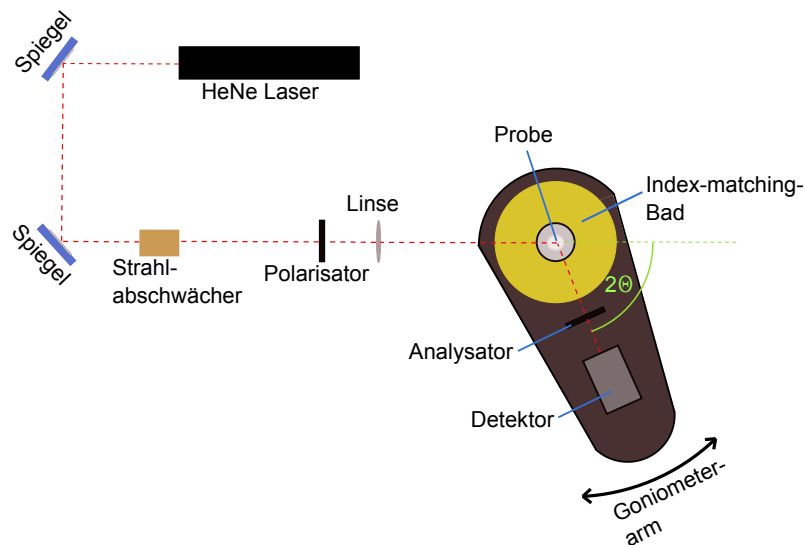


Abbildung 3.6.: Schematischer Aufbau der Lichtstreuapparat.

Deren Signal wird an den Computer weitergegeben und mit der *ALV-5000/E/EPP & ALV-60X0* Software korreliert.

Die APDs nutzen den Avalanche-Durchbruch von Halbleiterbauelementen in Anwesenheit eines äußeren elektrischen Feldes^[68]. Durch eine Stoßionisation können Valenzelektronen aus ihren Bindungen herausgeschlagen und in das Leitungsband angehoben werden. Die Energie der Elektronen ist so hoch, dass die Anzahl freier Ladungsträger im Leitungsband lawinenartig exponentiell ansteigt. Diese Lawine von Elektronen kann an der Anode abgegriffen werden. Aufgrund von „Nachpulsen“ (*after pulsing*) in den APDs scheint es für die Elektronik so, als wären zwei Photonen kurzzeitig hintereinander detektiert worden^[68]. Dieser Effekt tritt auf, da einige Lawinenelektronen nicht an der Entladung teilnehmen, sondern in Kristalldefekten gefangen werden. Sie reemittieren nach einer kurzen Zeitspanne und lösen eine Nachentladung aus^[69]. In den Korrelationsfunktionen sieht man diesen Effekt bei kurzen Korrelationszeiten als rapiden Anstieg. Durch eine „Pseudo“-Kreuzkorrelation beider APD-Signale können diese Nachpulse in der Darstellung der Korrelationszeiten unterdrückt werden und somit schnellere Korrelationen aufgelöst werden^[68]. Bei der hier verwendeten Anlage können Korrelationsfunktionen zwischen $2 \cdot 10^{-4}$ ms und 10^5 ms dargestellt werden.

Die Detektion findet auf einem Goniometerarm statt, dessen Position winkelabhängig geändert werden kann. So ist es möglich die Streuprozesse unter unterschiedlichen Streuwinkeln zu untersuchen. Durch die Änderung des Streuwinkels wird auch eine Variation des Streuvektors q erzeugt. Der Winkel kann zwischen 50° und 130° in 0.04° -Schritten eingestellt werden.

Für Lichtstreuexperimente ist eine gute Justage der Lichtstreuanlage wichtig. Diese wurde von P. Gramlich in seiner Masterarbeit sehr ausführlich beschrieben^[55]. Außerdem dürfen keine Staubpartikel in der Glasküvette bzw. in der Lösung vorhanden sein, da Staub im Vergleich zu den zu untersuchenden Teilchen größer ist und größere Teilchen viel stärker streuen, als kleine Teilchen. Deshalb wurden alle Suspensionen mit einem 450 nm Filter gefiltert, wenn sichergestellt worden war, dass die Teilchen selbst kleiner als 450 nm waren. Konnte dies nicht ausgeschlossen werden, wurde die Suspension nicht gefiltert, sondern nur die reinen Lösungsmittel vor der Zugabe der Teilchen. Die Suspensionen wurden mittels Spritze in die Glasküvetten eingefüllt und mit einem Teflonstopfen und Parafilm versiegelt.



4 Probensysteme: Anisotrope Partikel

Um den Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes auf anisotrope Partikel in Suspensionen untersuchen zu können, müssen diese über eine definierte Länge und Breite verfügen.

Der Herstellungsprozess zylindrischer Mizellen definierter Länge, bestehend aus kontrolliert gewachsenen Polymeraggregaten, wird in den nächsten Abschnitten vorgestellt, s. Kap. 4.1 und Kap. 4.1.1. Die Länge und Breite der entstandenen zylindrischen Mizellen kann mittels dynamischer Lichtstreuungsmessungen und Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen ermittelt werden, s. Kap. 4.1.2. Die Wachstumskinetik solcher Polymeraggregate in Suspensionen kann im Gegensatz zu anderen Messmethoden wie beispielsweise TEM und SAXS ebenfalls mittels dynamischen Lichtstreuungsmessungen direkt beobachtet werden, s. Kap. 4.1.3.

Zusätzlich zu den kontrolliert gewachsenen Polymeraggregaten werden Goldnanostäbchen (unter Feldeinfluss) mittels dynamischer Lichtstreuung und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Der Herstellungsprozess der Goldnanostäbchen wird in Kapitel 4.2 erläutert.

Um den Effekt eines orientierten Flüssigkristalls, der als anisotropes Matrixmaterial fungiert, s. Kap. 4.4, auf gelöste Teilchen untersuchen zu können, werden zylindrische Goldnanostäbchen und plättchenförmige Partikel (Graphennanoplättchen) in den Flüssigkristall 5CB eingebracht. Die Graphennanoplättchen bekannter Größe können durch den Einfluss des elektrischen Feldes in der 5CB-Dispersion ausgerichtet werden. Die Dicke der gestapelten Graphennanoplättchen kann durch Röntgenweitwinkelstreuungsmessungen ermittelt werden, s. Kap. 4.3. Die Plättchen werden im Vergleich zu der Flüssigkristalldispersion zusätzlich in unterschiedliche organische Lösungsmittel und in Glycerin eingebracht.

4.1 Kontrolliert gewachsene Polymeraggregate

Der Herstellungsprozess ferrocenhaltiger Nanozylinder definierter Länge aus einer Kombination zweier Diblock Copolymere (Polyferrocenylsilan-b-Polydimethylsiloxan, PFS-b-PDMS und Polyisopren-b-Polyferrocenylsilan, PI-b-PFS) wurde u.a. von J.B. Gilroy und I. Manners et al. entwickelt, detailliert untersucht und veröffentlicht, z.B. ^[16,20,70]. Bei dem Herstellungsverfahren wird ausgenutzt, dass das Polyferrocenylsilan teilkristallin ist. Für diese Arbeit wurden die Diblock Copolymere PFS-b-PDMS und PI-b-PFS nach dem Herstellungsverfahren von Gilroy et al. ^[20] mittels anionischer Polymerisation ^[71] von der AG Rehahn, TU Darmstadt, synthetisiert, wobei im ersten Herstellungsschritt aus Ferrocen Polyferrocenylsilan synthetisiert wurde.

Die Strukturformeln beider Diblock Copolymere sind in den Abbildungen 4.1a und 4.1b dargestellt. Aus

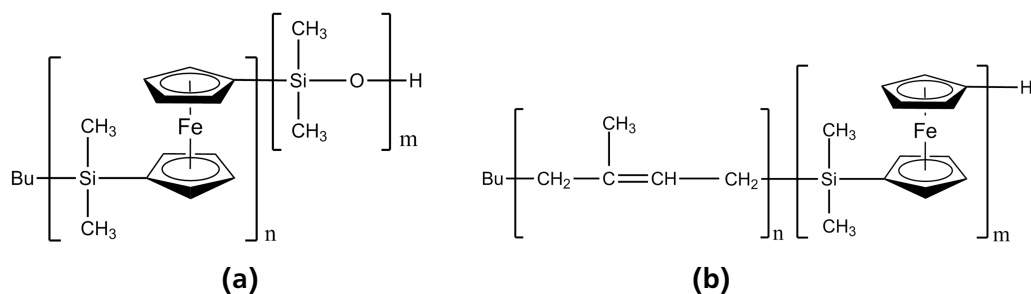


Abbildung 4.1.: (a) Polyferrocenylsilan-b-Polydimethylsiloxan.
(b) Polyisopren-b-Polyferrocenylsilan.

Gelpermeationschromatographiemessungen (GPC) ergeben sich die Molekulargewichte, s. Abb. 4.2b und

Abb. 4.2a. Aus den Molekulargewichten und den molaren Massen der Block Copolymere lässt sich die Anzahl von Monomeren innerhalb eines Blockes bestimmen. Ist diese Anzahl bekannt, folgt aus dem Verhältnis beider Monomeranzahlen das Blockverhältnis. Die gewonnenen Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 aufgeführt.

Durch die Synthesemethode der anionischen Polymerisation ist eine Molekulargewichtsverteilung der GPC-Daten zu erwarten, die sich mit einer *Poisson* Verteilung beschreiben lässt^[71]. Die Polydispersität *PDI* der Polymere ergibt sich aus

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1 \quad (4.1)$$

\overline{M}_w und \overline{M}_n sind das gewichtsmittlere und das zahlenmittlere Molekulargewicht der Diblock Copolymere. Für $PDI = 1$ liegt eine ideale Molekulargewichtsverteilung vor. Die Polydispersität von PI-b-PFS, s. Abb. 4.2a, liegt bei $PDI = 1.02$, sodass (nahezu) kein Anteil an Homopolymeren in der hergestellten Probe vorhanden ist. Im Vergleich zu diesem Block Copolymer vergrößert sich der Anteil der in der Probe vorhandenen Homopolymere in PFS-b-PDMS um 16 % ($PDI: 1.18$), s. Abb. 4.2b, dennoch gelten beide hergestellten Diblock Copolymere als gering polydispers.

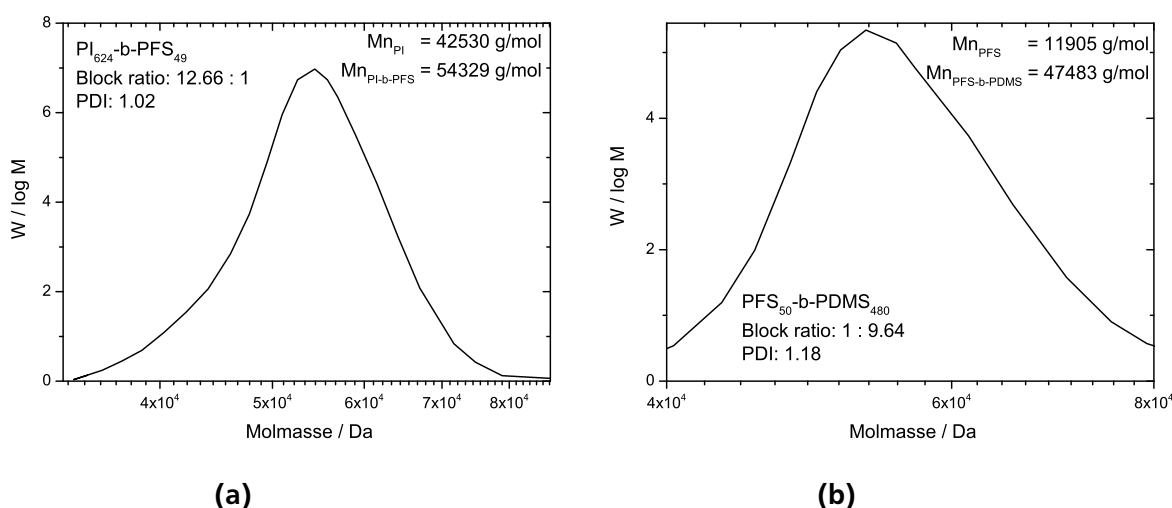


Abbildung 4.2.: (a) GPC-Bestimmung vom Diblock Copolymer PI-b-PFS.
(b) GPC-Bestimmung vom Diblock Copolymer PFS-b-PDMS.

Probe	M_n 1. Block / g/mol	Blockverhältnis	M_n Diblock / g/mol	Polydisp.
PI ₆₂₄ – b – PFS ₄₉	42530	12.66 : 1	54329	1.02
PFS ₅₀ – b – PDMS ₄₈₀	11905	1: 9.64	47483	1.18

Tabelle 4.1.: Bestimmung der Molekulargewichte und Blockverhältnisse von PFS-b-PDMS und PI-b-PFS.

Dass das Polymer Polyferrocenylsilan (PFS) teilkristallisieren kann, lässt sich mit der Methode der Differenzkalorimetrie (DCS) und mittels Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) nachweisen. Das verwendete Diffraktometer (*D500*) wurde von der Firma *Siemens* entwickelt. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung von Kristallstrukturen^[72].

Schmelz- und Kristallisationstemperaturen von Probensystemen lassen sich mittels DSC-Messungen bestimmen^[73]. Das in dieser Arbeit verwendete Kalorimeter ist ein *Q1000 Differential Scanning Calorimeter* der Firma *TA Instruments*.

Zur Bestimmung der Kristallstruktur werden die in der Röntgenweitwinkelstreuung beobachteten Intensitätspeaks Kristallgittern zugeordnet, s. Abb. 4.3. Ein Vergleich zur Literatur zeigt, dass die Einheitszelle eine monokline Struktur aufweist^[15]. Bei der vorliegenden WAXS-Messung, s. Abb. 4.3, kann die Reflexion [010] aus dem Kristallabstand 0.61 nm bestimmt werden. Dieser Abstand stimmt gut mit Literaturergebnissen überein^[74,75,76].

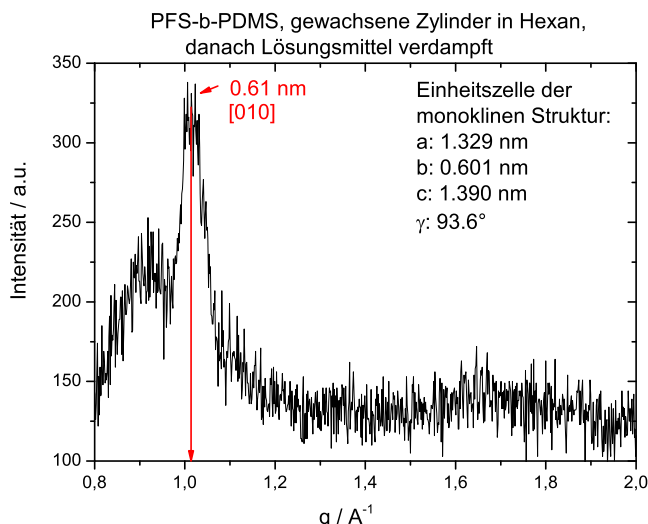


Abbildung 4.3.: Kristallstrukturanalyse mittels WAXS von PFS-b-PDMS. Der aus der Messung ermittelte Abstand ist in rot angegeben und die Abstände der monoklinen Struktur (schwarz) wurden der Literatur entnommen^[15].

Das Homopolymer Polyferrocenylsilan mit einem Molekulargewicht von $83.000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ zeigt bei $T_m = 131^\circ\text{C}$ einen Schmelzpeak, s. Abb. 4.4a. Der Kristallisationspeak von PFS lässt sich nur nach sehr langer Kristal-

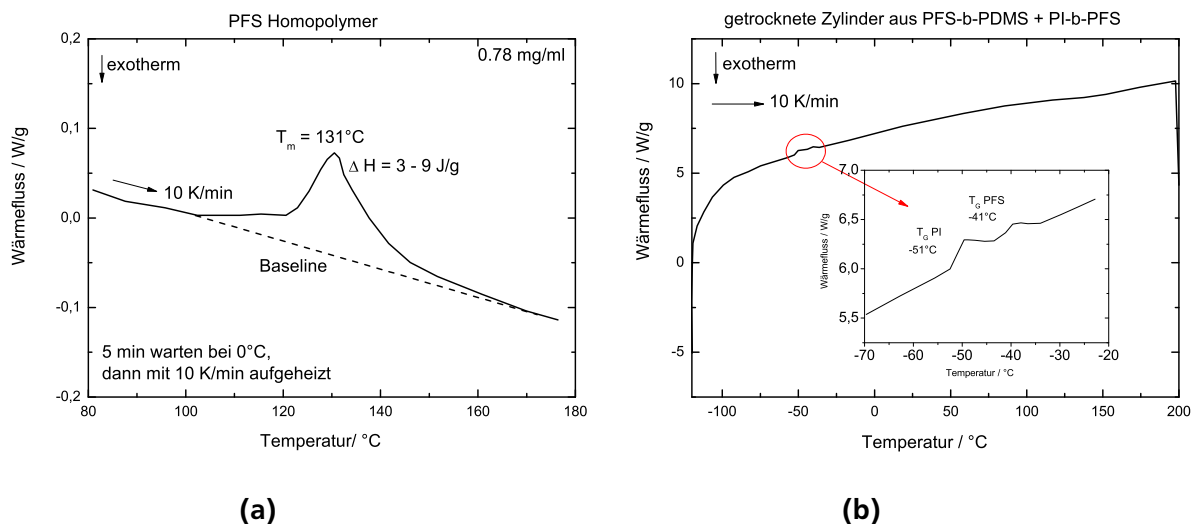


Abbildung 4.4.: (a) Schmelzpeak von PFS Homopolymer 83.000 g/mol , vergleichbar zu^[75]. Als gestrichelte Linie ist ein möglicher Verlauf der apparativ bedingten Baseline eingezeichnet. (b) Glasübergangstemperaturen von PI und PFS in den Diblock Copolymeren PFS-b-PDMS und PI-b-PFS.

isationszeit ($> 100 \text{ h}$) sichtbar machen, da das Polymer sehr langsam kristallisiert^[75]. Die hier ermittelte Schmelztemperatur passt sehr gut zu den Ergebnissen von J. Xu^[75]. Da das Integral des Schmelzpeaks

aufgrund des breiten Peaks nicht eindeutig bestimmt werden und der Verlauf der apparativ bedingten Baseline nicht eindeutig bekannt ist, variiert die ermittelte Schmelzenthalpie ΔH zwischen 3 – 9 J/g, s. Abb. 4.4a.

Die Schmelzenthalpie von PFS liegt bei einer Kristallinität von 100 %, bestimmt bei einer Heizrate von 10 K/min, zwischen 26 – 38 J/g^[75,76]. Daraus folgt, dass die Kristallinität des hier gemessenen Polyferrocenylsilans maximal 35 % beträgt. Ein Vergleich zu der Kristallinität, die Xu für das Homopolymer mit einem Molekulargewicht von 60700 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ermittelte, zeigt, dass sich diese erhöht, wenn das Homopolymer, bevor es geschmolzen wird, 67 h bei 125 °C getempert wird, damit das Polymer genügend Zeit zum Kristallisieren hat^[75].

In der Kombination aus den zwei Diblock Copolymeren PFS-b-PDMS und PI-b-PFS, wie sie für die Herstellung zylindrischer Mizellen definierter Länge benötigt werden, s. Kap. 4.1.1, kann der Schmelzpeak des PFS bei einer Heizrate von 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ nicht beobachtet werden, s. Abb. 4.4b. Dies widerspricht den Ergebnissen von Xu^[75], der die Kristallinität von PFS in dem Diblock Copolymer Polystyrol-b-PFS bestimmt hat. Die von Xu ermittelte Kristallinität des PFS im Block Copolymer ist höher als die des Homopolymers und liegt bei 90 – 100 %^[75]. Die kristalline Morphologie des PFS im Homopolymer und im Diblock Copolymer ist identisch^[75].

Da jedoch die Blocklänge des in dieser Arbeit verwendeten Polyferrocenylsilans im Vergleich zu den Blocklängen von PI und PDMS, s. Tab. 4.1, sehr gering ist und das PFS als zylindrisches Confinement umgeben von PDMS und PI vorliegt, s. Abb. 4.6, könnte das der Grund dafür sein, weshalb bei den in dieser Arbeit untersuchten Diblock Copolymeren mit einer Heizrate von 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ kein Schmelzen des Polyferrocenylsilans beobachtet werden kann, s. Abb. 4.4b.

Obwohl kein Kristallisieren und Schmelzen von PFS bei den in dieser Arbeit untersuchten Diblock Copolymeren mittels DSC-Messungen bei einer Heizrate von 10 $\frac{\text{K}}{\text{min}}$ beobachtet werden kann, s. Abb. 4.4b, wird dennoch davon ausgegangen, dass PFS teilkristallin ist^[20], da mittels Röntgenweitwinkelstreuung die Kristallstruktur des Polyferrocenylsilans in PFS-b-PDMS beobachtet werden kann, s. Abb. 4.3.

Die Glasübergangstemperaturen von Polyisopren und PFS können in den „getrockneten“ Zylindern aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS bestimmt werden, s. Abb. 4.4b. Diese stimmen nicht mit den Glasübergangstemperaturen überein, die für die jeweiligen Homopolymere bekannt sind ($T_{\text{G,PDMS}} = -150\text{ °C}$ – $(-123)\text{ °C}$, $T_{\text{G,PI}} \approx -63\text{ °C}$, $T_{\text{G,PFS}} \approx 25\text{ °C}$ ^[77]), sondern liegen zwischen den Glasübergangstemperaturen der einzelnen Komponenten der Diblock Copolymere ($T_{\text{G,PI}} = -51\text{ °C}$, $T_{\text{G,PFS}} = -41\text{ °C}$).

4.1.1 Herstellung zylindrischer Mizellen definierter Länge

Um zylindrische Mizellen definierter Länge in einer Suspension zu erhalten, wird das Diblock Copolymer PFS-b-PDMS in Hexan gelöst (1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$). Polydimethylsiloxan lässt sich gut in Hexan lösen, während Hexan für Polyferrocenylsilan kein gutes Lösungsmittel ist. Somit bilden sich mizellenartige Strukturen aus^[20]. Nach 2-3 Tagen teilkristallisiert das PFS und es bilden sich zylindrische Strukturen aus. Dieser Wachstumsprozess wird als epitaktisches Wachsen bezeichnet^[15,20,78]. Es entstehen polydisperse, mehrere μm lange Zylinder, deren Kern aus teilkristallinem PFS besteht und PDMS bildet eine äußere Schale aus einzelnen Polymerketten, s. Abb. 4.5.

Nach der Wachstumszeit wird die Suspension 4 h bei $\approx -70\text{ °C}$ in einem Bad aus Ethanol, Trockeneis und flüssigem Stickstoff mittels eines Ultraschallfingers von der Firma *Hielscher* (UP50H, 50 W, 30 kHz) mit Höchstleistung beschallt. Durch den Ultraschall werden Kavitationsblasen erzeugt^[79,80,81,82]. Diese sorgen dafür, dass die großen zylindrischen Strukturen zu kleinen „Keimen“ zerkleinert werden, die 50 – 70 nm groß sind. Die Suspension wird mittels Hexan auf 0.1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ verdünnt.

Das Diblock Copolymer PI-b-PFS wird in Tetrahydrofuran (THF) suspendiert ($\approx 10\text{ } \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$). THF ist ein gutes Lösungsmittel für beide Teile des Diblock Copolymers, sodass die Polymerketten keine Mizellen bilden. Wird nun eine definierte Menge von PI-b-PFS in THF zu den Keimen in Hexan dazugegeben, dann können zylindrische Mizellen definierter Länge wachsen, da beide PFS-Anteile aus den Polymeren PI-b-PFS und PFS-b-PDMS „zusammenwachsen“ (teilkristallisieren). Dieser Wachstumsprozess wird als „living

crystallization-driven self-assembly (CDSA)“ bezeichnet^[20].

Die Länge der entstehenden, zylindrischen Mizellen hängt von der Menge an kristallisationsfähigem Material in der Suspension ab. Je mehr PI-b-PFS in THF zu den Keimen aus PFS-b-PDMS in Hexan dazu gegeben wird, desto mehr Polyferrocenylsilan liegt vor und desto größere zylindrische Mizellen können entstehen.

Die zylindrischen Mizellen definierter Länge und Breite besitzen somit einen PFS-Kern und eine Schale aus PDMS und PI, s. Abb. 4.6, und befinden sich in einem Lösungsmittelgemisch aus Hexan und THF, wobei THF nur in einem kleinen Anteil vorliegt (0.05 – 0.4 ml THF im Vergleich zu 2 ml Hexan), s. Abb. 4.7. Ein höherer Anteil an THF in den Suspensionen würde die zylindrischen Mizellen aufgrund guter Löslichkeit zerstören.

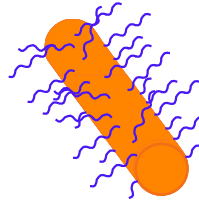


Abbildung 4.5.: PFS-b-PDMS Zylinder mit einer Schale aus PDMS (blau) und einem Kern aus PFS (orange).

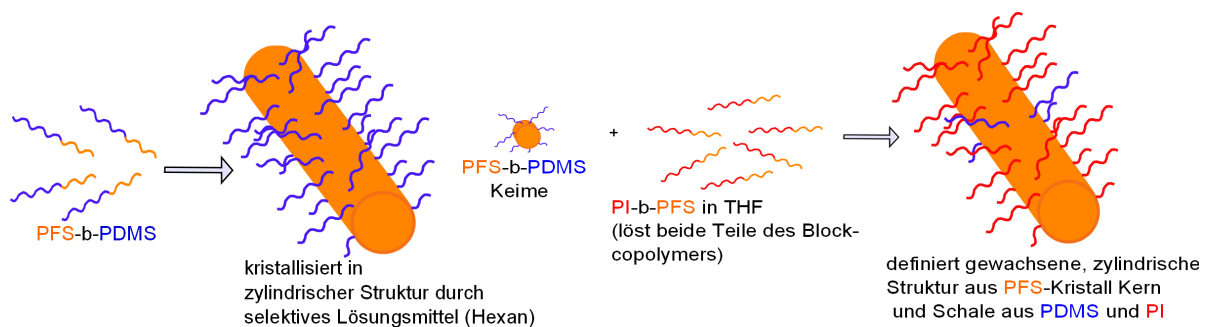


Abbildung 4.6.: Herstellungsverfahren zylindrischer Strukturen definierter Länge und Breite, PFS (orange), PDMS (blau) und PI (rot).

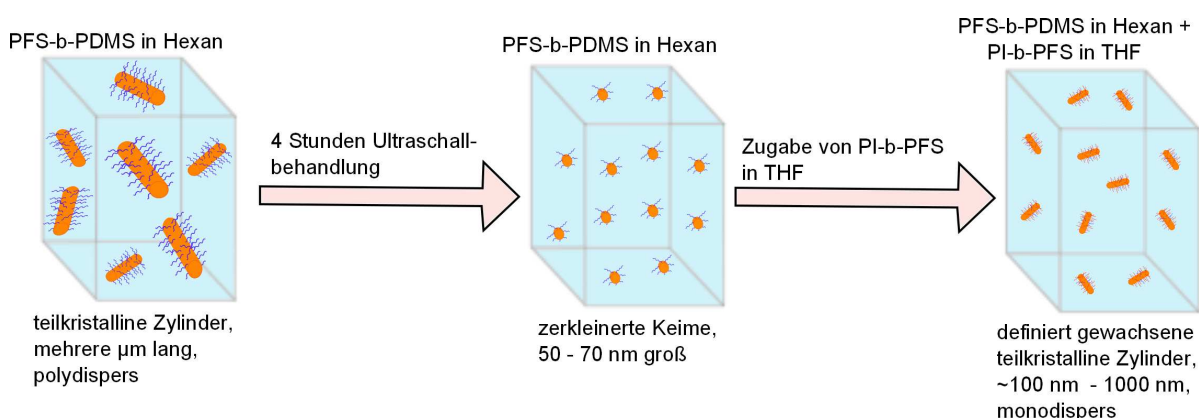


Abbildung 4.7.: Definiert gewachsene zylindrische Mizellen in Suspension.

4.1.2 Bestimmung von Zylinderlänge und -breite

Die hergestellten zylindrischen Mizellen lassen sich mittels dynamischer Lichtstreuung untersuchen, um die Länge und Breite der entstandenen Nanozylinder zu bestimmen. Dafür müssen die Translations- und

Rotationsdiffusionskoeffizienten bekannt sein, s. Gl. 3.55 und Gl. 3.56. Die Translationsdiffusionskoeffizienten lassen sich mit Lichtstreuemessungen in der VV-Geometrie und die Rotationsdiffusionskoeffizienten mit Messungen in der VH-Geometrie ermitteln. Der Aufbau der DLS-Anlage ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Zusätzlich lassen sich die Längen und Breiten der zylindrischen Mizellen mittels Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen (TEM) abschätzen. Im Gegensatz zu den dynamischen Lichtstreuemessungen an den Suspensionen werden TEM-Bilder von den „getrockneten“ Polymeren erstellt.

Mit beiden Methoden (DLS und TEM) wurden die zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan vor der Ultraschallbehandlung, die zerkleinerten Keime aus PFS-b-PDMS in Hexan nach der Ultraschallbehandlung und definiert gewachsene zylindrische Mizellen aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF untersucht. Alle Lichtstreuemessungen (bei 20 °C) wurden einige Tage nach dem Herstellungsprozess der zylindrischen Mizellen durchgeführt, um sicherzustellen, dass der Wachstumsprozess dieser zylindrischen Mizellen abgeschlossen war.

Vorgestellt werden zunächst die dynamischen Lichtstreuemessungen der einzelnen Proben in der VV-Geometrie, aus denen die Translationsdiffusionskoeffizienten der zylindrischen Mizellen bestimmt werden. Zur besseren bildlichen Darstellung der Probenstrukturen werden gleichzeitig die TEM-Bilder der verschiedenen Proben präsentiert. Anschließend werden die dynamischen Lichtstreuemessungen in der VH-Geometrie zur Ermittlung der Rotationsdiffusionskoeffizienten der Zylinder diskutiert.

Da die zylindrischen Mizellen stark streuen, und somit die detektierbare Intensität sehr hoch ist, muss die Intensität bei den dynamischen Lichtstreuemessungen in der VV-Geometrie nur 60 s für jeden Winkel aufgenommen werden, um eine gute Statistik für die Intensitätsautokorrelationsfunktionen zu erhalten. Da die gestreute, winkelabhängige Intensität in der VH-Geometrie deutlich geringer ist, muss die Messzeit der Intensität jedes Winkels deutlich erhöht werden. Teilweise werden für VH-Messungen drei bis vier Stunden Messzeit pro Winkel für eine gute Statistik benötigt.

Die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ aufgetragen gegen die Zeit t , gemessen in der VV-Geometrie, der polydispersen, zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan (vor der Ultraschallbehandlung) sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Für die Bestimmung des Translationsdif-

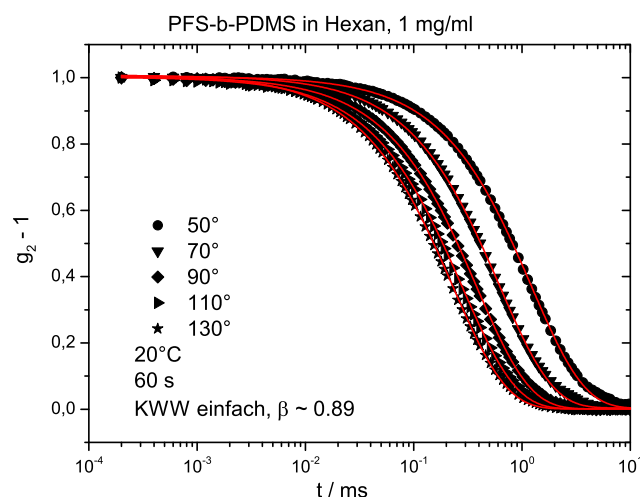


Abbildung 4.8.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen der zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan (vor der Ultraschallbehandlung); KWW-Fitfunktionen sind als rote Linien angegeben.

fusionskoeffizienten wurden die aufgenommenen Daten durch quadrierte KWW-Funktionen, s. Gl. 3.43, beschrieben. Der Wert des Streckungsparameters β liegt bei ~ 0.89 , was eine deutliche Abweichung vom Idealfall von $\beta = 1$ darstellt. Dies deutet auf eine große Polydispersität der gewachsenen Zylinder

hin. Nach Gleichung 3.44 lässt sich die mittlere Relaxationszeit der gewonnenen Daten winkelabhängig bestimmen. Trägt man die inverse, mittlere Relaxationszeit gegen das Quadrat des Streuvektors auf, erhält man Abbildung 4.9. Die Steigung der schwarzen Punkte in Abb. 4.9 gibt den Translationsdiffu-

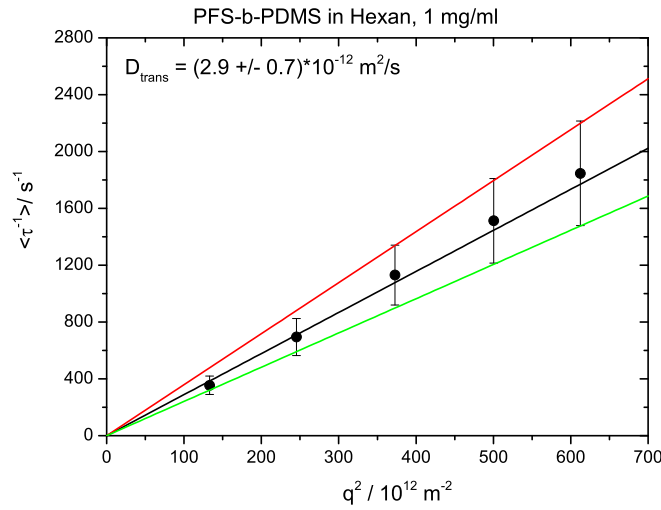


Abbildung 4.9.: Inverse Relaxationszeit aufgetragen gegen q^2 , um den Translationsdiffusionskoeffizienten bestimmen zu können. Die Steigung der roten und grünen Linie gibt den maximalen bzw. minimalen Diffusionskoeffizienten an. Diese Werte bilden den Fehler des Translationsdiffusionskoeffizienten, der aus der Steigung der schwarzen Punkte resultiert.

sionskoeffizienten D_{trans} nach Gleichung 3.45 an. Da sowohl der Streckungsparameter β als auch die Relaxationszeit τ verteilt vorliegen, kann die Standardabweichung $\sigma_{\langle \tau \rangle}$ der mittleren Relaxationszeit $\langle \tau \rangle$ über die Varianz bestimmt werden:

$$\sigma_{\langle \tau \rangle} = \sqrt{|\langle \tau^2 \rangle - \langle \tau \rangle^2|} \quad (4.2)$$

$$\langle \tau^2 \rangle = \frac{\tau^2}{\beta} \Gamma\left(\frac{2}{\beta}\right) \quad (4.3)$$

Für die Verteilung der inversen, mittleren Relaxationszeit ergibt sich somit:

$$\sigma_{\langle \tau \rangle^{-1}} = \frac{\sigma_{\langle \tau \rangle}}{\langle \tau \rangle^2} \quad (4.4)$$

Die rote und grüne Linie in Abb. 4.9 ergeben sich aus der Steigung der Verteilung nach Gl. 4.4 und liefern die obere bzw. untere Fehlerschranke des Diffusionskoeffizienten.

Die Anzahl der Fitparameter von KWW-Funktionen bei fünf Winkeln ist hoch (15 Fitparameter), weil jeweils eine Amplitude, ein Streckungsparameter und eine Relaxationszeit bestimmt werden müssen. Durch einen sogenannten *globalen* Fit, s. Gl. 4.5, kann die Anzahl der freien Parameter auf sechs (fünf Amplituden + ein Diffusionskoeffizienten) reduziert werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass bei den hier gemessenen Probensystemen nach Gleichung 3.45 immer der lineare Zusammenhang zwischen der inversen, mittleren Relaxationszeit und dem Quadrat des Streuvektors besteht, der die Translationsdiffusion angibt. Die Funktion aus Gleichung 3.43 wird somit folgendermaßen angepasst:

$$g_2 - 1 = A \cdot \exp(-2D_{trans}q^2t) \quad (4.5)$$

A gibt die Amplitude jeder winkelabhängigen Autokorrelationsfunktion und D_{trans} den Translationsdiffusionskoeffizienten an. Der Streuvektor q ist für das jeweilige Lösungsmittel bekannt, s. Gl. 3.31.

Für die zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan ist der globale Fit in Abb. 4.10a dargestellt. Bei den größeren Zeiten weicht der Fit deutlich sichtbar von den gemessenen Daten ab.

Der aus dem globalen Fit bestimmte Translationsdiffusionskoeffizient liegt dennoch im Fehlerbereich des Koeffizienten, s. Abb. 4.9, ermittelt aus der KWW-Funktion. Diese Methode des globalen Fitmodells ist somit korrekt und wird im weiteren Verlauf der Datenauswertung häufig benutzt werden, vor allem bei der Beschreibung der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, s. Kap. 6.

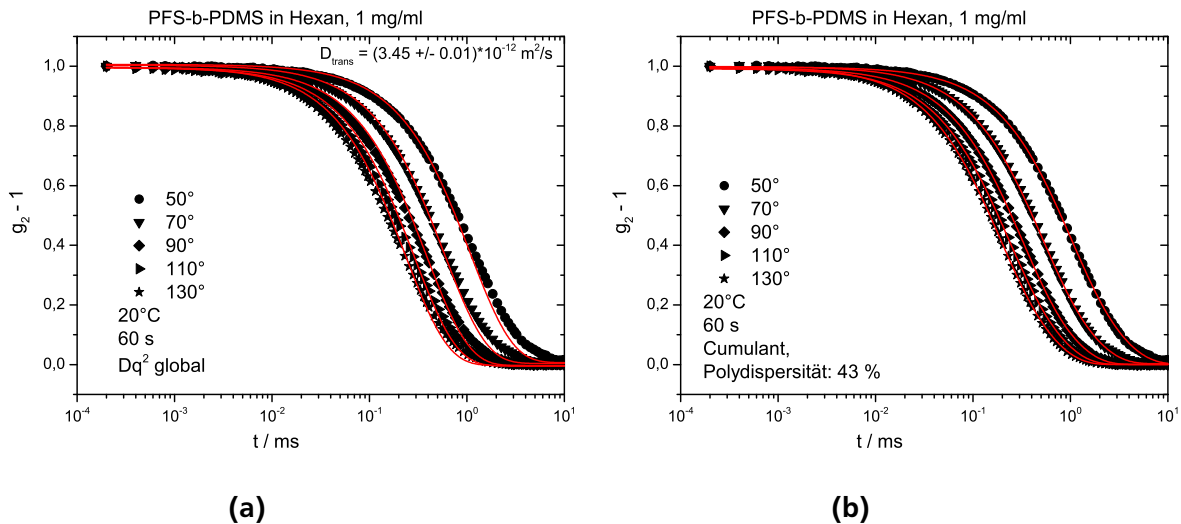


Abbildung 4.10.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan

(a) globale Fitfunktion ist als rote Linien dargestellt und dient zur Bestimmung des Translationsdiffusionskoeffizienten der zylindrischen Mizellen.

(b) rote Linien resultieren aus der Cumulantenentwicklung und dienen zur Ermittlung der Polydispersität der Mizellenlängen.

Da der Streckungsparameter β lediglich ein Maß für die Polydispersität eines Systems ist, lässt sich diese über eine Cumulantenentwicklung, s. Gl. 3.48, genau bestimmen. In Abbildung 4.10b ist dargestellt wie die Intensitätsautokorrelationen der zylindrischen Mizellen in Hexan mittels Cumulantenentwicklung beschrieben werden. Die zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan besitzen eine Polydispersität von 43 %. Der hohe Wert für die Polydispersität spiegelt wider, dass keine monodispersen Zylinder in Lösung vorliegen, sondern dass das Kristallisieren des Polyferrocenylsilans im Kern der zylindrischen Mizellen für unterschiedlich lange Zylinder sorgt. Die Breite der unterschiedlich langen Zylinder ist (nahezu) konstant, sodass z.B. die Translationsdiffusion senkrecht zur Zylinderachse D_{\perp} für alle unterschiedlich langen Zylinder gleich ist, während die Translationsdiffusion parallel zur Zylinderachse D_{\parallel} abhängig von der jeweiligen Zylinderlänge, s. Gl. 3.53, ist.

Die hohe Polydispersität der unterschiedlich langen Zylinder stimmt mit Ergebnissen von Gilroy et al. [20], überein und erklärt, wieso es für die Herstellung monodisperser zylindrischer Mizellen notwendig ist, diese polydispersen Zylinder erst zu zerkleinern und dann mittels definiertem Wachsen der Kristallisationskeime für eine Monodispersität zu sorgen, s. Kap. 4.1.1. Die TEM-Aufnahme der „getrockneten“ PFS-b-PDMS Zylinder vor der Ultraschallbehandlung ist in Abb. 4.11 dargestellt. Einzelne Zylinder wurden farblich markiert, um ihre Länge besser sichtbar zu machen. Anhand der drei markierten Zylinder kann direkt festgestellt werden, dass die Zylinder mehrere μm lang sind, einen schmalen Durchmesser (50 nm) besitzen und stark polydispers (in der Länge) vorliegen, was mit den Ergebnissen aus den Lichtstreuungsmessungen übereinstimmt, s. Abb. 4.10b. Der jeweilige Zylinderkern aus PFS ist in den TEM-Bildern deutlich zu erkennen, da dieser schwarz erscheint. Das PDMS ist grau dargestellt und bildet jeweils eine Schale um den Kern aus PFS. Die beiden Teilblöcke können in den Bildern unterschieden werden, da ihre

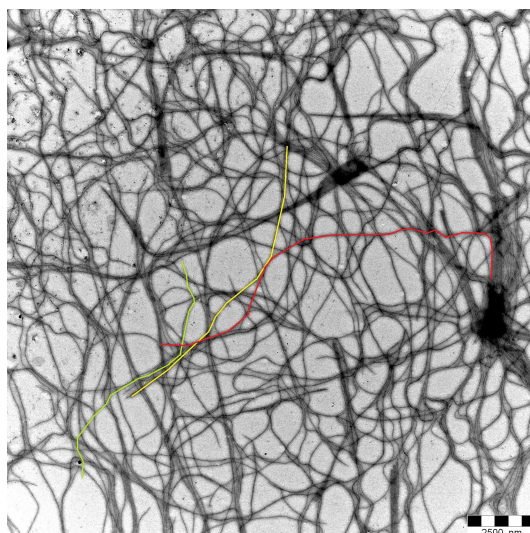


Abbildung 4.11.: Beispiel für Zylinder vor der Ultraschallbehandlung; einzelne Zylinder wurden farblich markiert; Legende: 2500 nm.

verschiedenen Elektronendichten in einer anderen Grauschattierung resultieren. Deutlich zu erkennen ist ebenfalls, dass durch die Trocknung der Probe Zylinderknäule entstehen, die schwer unterscheidbar sind.

Die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen aufgetragen gegen die Zeit, gemessen in der VV-Geometrie, der mit Ultraschall zerkleinerten Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan, vgl. Kap. 4.1.1, sind in Abbildung 4.12a dargestellt. An die Daten wurde ein globaler Fit, s. Gl. 4.5 angepasst. Im Vergleich zu den zylindrischen, polydispersen Zylindern lassen sich die aufgenommenen Messdaten der entstandenen Keime sehr gut mit einer globalen Fitfunktion beschreiben. Der aus dem globalen Fit bestimmte Translationsdiffusionskoeffizient der Keime ist ungefähr zwei mal größer als der der zylindrischen Mizellen, vgl. Abb. 4.12a und Abb. 4.10a. Die Ultraschalldauer von 4 Stunden^[20] sorgt dafür,

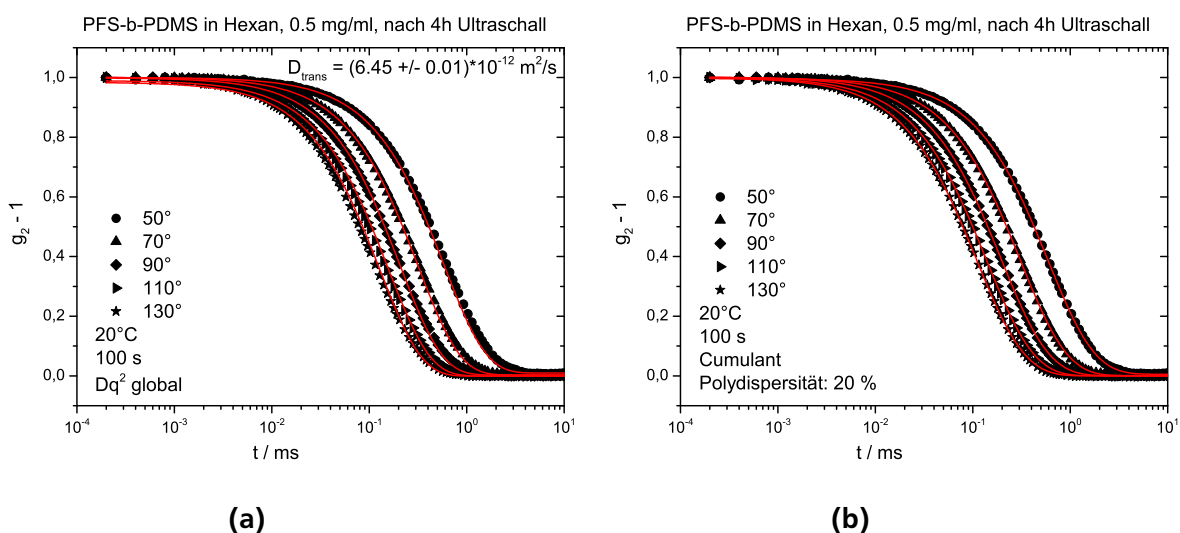


Abbildung 4.12.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Keime aus PFS-b-PDMS in Hexan (nach der Ultraschallbehandlung)
 (a) globale Fitfunktion ist als rote Linien dargestellt.
 (b) rote Linien resultieren aus der Cumulantenentwicklung.

dass aus den langen Zylindern nahezu monodisperse Kristallisationskeime entstehen. Dies zeigt sich in

dem Streckungsparameter β , der bei diesen Daten bei 0.94 liegt, wenn die aufgenommenen Daten mit einer quadrierten KWW-Fitfunktion, s. Gl. 3.43, beschrieben werden. Die Polydispersität, die sich aus der Cumulantenentwicklung, s. Gl. 3.48, ergibt, s. Abb. 4.12b, liegt bei 20 %.

In Abbildung 4.13 ist ein Beispiel für die zerkleinerten Zylinder nach der Ultraschallbehandlung (Durchmesser: 50 nm) dargestellt. Schale und Kern der Keime sind aufgrund der geringen Größe schwer zu unterscheiden. Dunklere Stellen im TEM-Bild ergeben sich aus der Überlagerung mehrerer Keime übereinander. Die hellen Flecken im Bild entstehen durch Verunreinigungen oder Beschädigungen der Kupfernetzchen, auf die die Probe gegeben wurde.

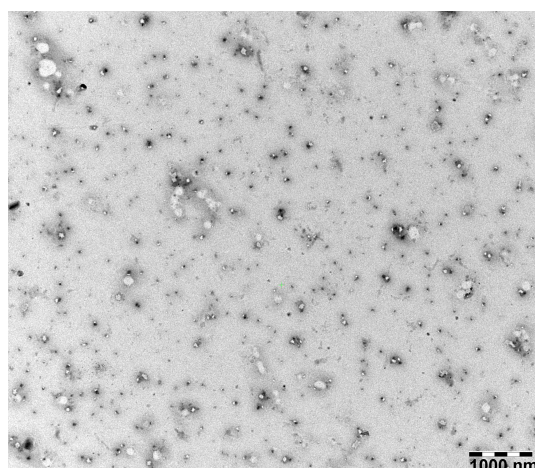


Abbildung 4.13.: Beispiel für Zylinderkeime mit einem Durchmesser von 50 nm nach 4 Stunden Ultraschallbehandlung, Legende: 1000 nm.

Die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen einer definiert gewachsenen zylindrischen Probe aus PFS-b-PDMS und PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF, vgl. Kap. 4.1.1, gemessen in der VV-Geometrie, sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die Monodispersität dieser Probe resultiert in einem Streckungsparameter β von 0.97. Die Polydispersität, ermittelt aus der Cumulantenentwicklung, liegt bei 12 %. Die globale Fitfunktion beschreibt die aufgenommenen Daten sehr gut, s. Abb. 4.14, und liefert einen Translationsdiffusionskoeffizienten, der zwischen den Werten der ursprünglichen Zylinder und den zerkleinerten Keimen liegt.

Abbildung 4.15 zeigt ein Beispiel für zylindrische Mizellen, die definiert lang gewachsen sind (Durchmesser: 30 nm; Länge: 270 nm). Diese Zylinder bestehen aus einer Schale aus Polyisopren und Polydimethylsiloxan und einem Kern aus Polyferrocenylsilan. Da PDMS und PI sich in ihren Elektronendichten nicht stark unterscheiden, verfügen beide Polymere über eine gleiche Grauschattierung und können im TEM-Bild nicht unterschieden werden. Aus dem Herstellungsprozess wird angenommen, dass die „Mitte“ des Zylinders eine Schale aus PDMS besitzt, während der restliche Kern des Zylinders von einer Schale aus Polyisopren umgeben ist. Die Breite dieser Zylinder gleicht dem Durchmesser von zerkleinerten Keimen (30 nm), da diese die Breite der Zylinder festlegen.

Die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen einer definiert gewachsenen zylindrischen Probe, gemessen in der VH-Geometrie, sind in Abbildung 4.16 dargestellt. An die Daten wurden quadrierte KWW-Funktionen, s. Gl. 3.43, angepasst. Wird die inverse, mittlere Relaxationszeit $\langle\tau\rangle^{-1}$ gegen q^2 für beide Messungen in der VV- und VH-Geometrie für ein zylindrisches System aufgetragen, dann muss die Steigung beider Geraden, die sich aus den einzelnen winkelabhängigen Messpunkten ergibt, dieselbe sein und dem Translationsdiffusionskoeffizienten der Zylinder entsprechen, s. Gl. 3.45 und Gl. 3.46. Die Gerade, resultierend aus der VH-Messungen, muss zudem über einen positiven Y-Achsenabschnitt verfügen, der die Rotationsdiffusion angibt, s. Gl. 3.46. Sind die Rotation und die Translation der Zylinder bekannt, lassen sich aus diesen Werten nach dem Broersma-Modell, s. Gl. 3.55 und Gl. 3.56, die Länge und die Breite der zylindrischen Mizellen bestimmen.

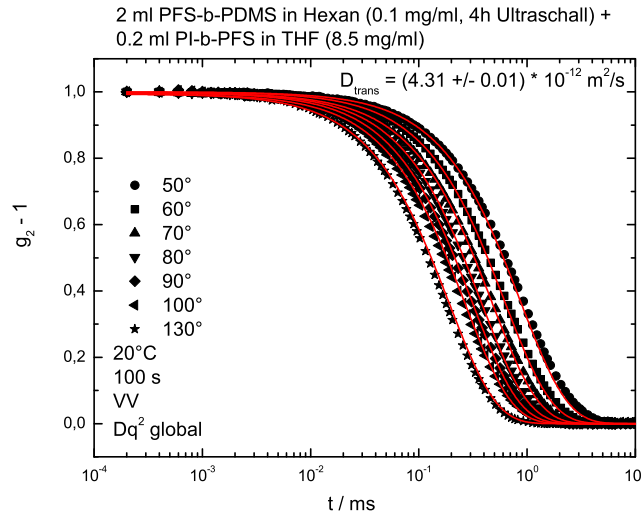


Abbildung 4.14.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen der definiert gewachsenen zylindrischen Mizellen, bestehend aus zwei Diblock Copolymeren in einer Mischung aus Hexan und THF; die globale Fitfunktion ist als rote Linien dargestellt, s. Gl. 4.5.

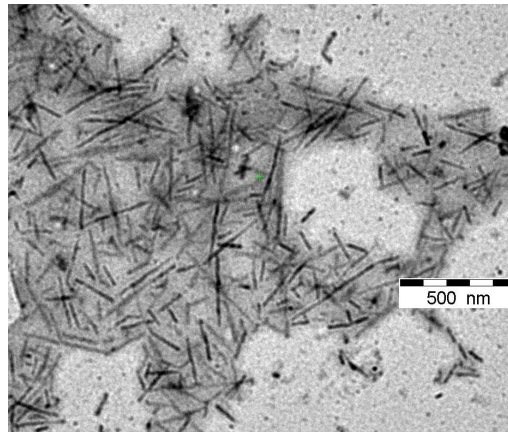


Abbildung 4.15.: Beispiel für definiert gewachsene Zylinder mit einem Durchmesser von 30 nm und einer Länge von 270 nm, Legende: 500 nm.

In Abbildung 4.17 sind die inversen Relaxationszeiten $\langle \tau \rangle^{-1}$ gegen q^2 , gemessen in der VV- und VH-Geometrie, von PFS-b-PDMS + PI-b-PFS Zylindern unterschiedlicher Längen dargestellt. Der Translationsdiffusionskoeffizient, der sich aus der Steigung von $\langle \tau \rangle^{-1}$ gegen q^2 ergibt, gemessen in der VV-Geometrie, s. Gl. 3.45, sinkt mit Zunahme der Zylinderlänge, s. Abb. 4.17, da dieser nach Gleichung 3.55 antiproportional zur Zylinderlänge ist ($D_{\text{trans}} \sim \frac{\text{const}}{L}$).

Es zeigt sich, dass die winkelabhängigen Relaxationsraten einer zylindrischen Probe definierter Länge und Breite in beiden Geometrien (nahezu) identisch sind. Somit kann für diese Zylinder nur ihr Translationsdiffusionskoeffizient und nicht ihr Rotationsdiffusionskoeffizient ermittelt werden, da kein Y-Achsenabschnitt für die Berechnung der Rotationsdiffusion gegeben ist. Daraus folgt, dass Länge und Breite der zylindrischen Mizellen nicht direkt nach Gl. 3.55 und Gl. 3.56 bestimmt werden können. Eine alternative Strategie zur Größenbestimmung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels vorgestellt werden.

Der Grund für die identischen Relaxationsraten liegt in der Form der Feldautokorrelationsfunktion $g_{1,\text{VH}}$, die sich aus der Korrelationsfunktion des elektrischen Feldes $E_{\text{VH}}(t)$, s. Gl. 3.37, ergibt. In $g_{1,\text{VH}}$ wer-

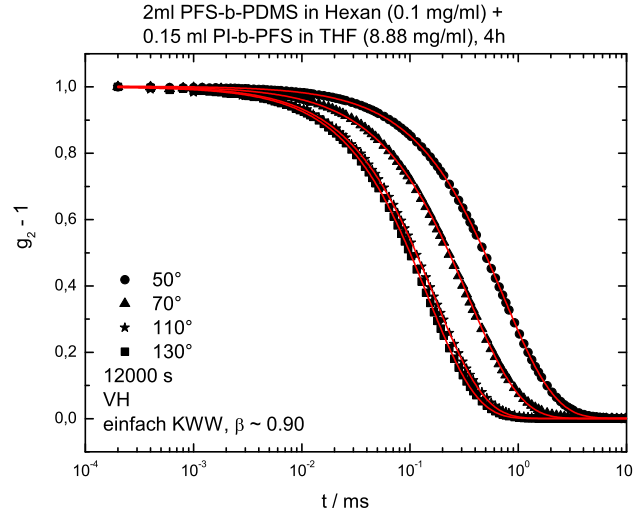


Abbildung 4.16.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von definiert gewachsenen zylindrischen Mizellen in VH-Geometrie; rote Linien sind KWW-Fitfunktionen.

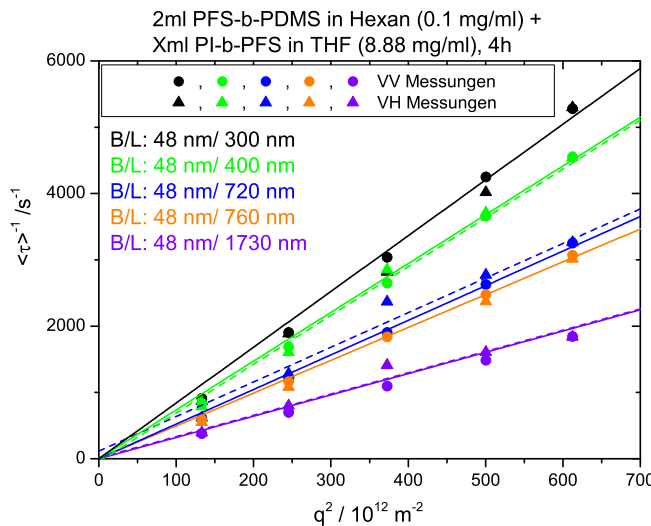


Abbildung 4.17.: Inverse Relaxationszeit aufgetragen gegen q^2 für verschiedene Zylindergrößen. Der Translationsdiffusionskoeffizient sinkt mit Zunahme der Zylinderlänge.

den zwei Exponentialfunktionen multipliziert, die jeweils eine Diffusionsart (Rotation oder Translation) enthalten. Ist nun der Abfall, der die Translationsdiffusion einer Probe beschreibt, zeitlich so schnell im Vergleich zum Abfall, der durch die Rotationsbewegung beschrieben wird, dann lässt sich in der Intensitätsautokorrelationsfunktion $g_{2,VH} - 1$ lediglich die Relaxationszeit der Translationsbewegung auflösen. Die Rotationsdiffusion kann nicht bestimmt werden. Dieser Effekt tritt z.B. bei den zylindrischen Mizellen in Abbildung 4.17 auf. Ihre Rotationsbewegung ist viel langsamer als ihre Translationsdiffusion. Lediglich bei den zylindrischen Proben mit einem Durchmesser von 60 nm und einer Länge von 510 nm bzw. 760 nm, s. Abb. 4.19b, kann die Rotations- und Translationsdiffusion aufgelöst werden.

Die Intensitätsautokorrelationsfunktionen von definiert gewachsenen zylindrische Mizellen aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF mit einer Länge von 1730 nm und einer Breite von 48 nm, die in der VV- und VH-Geometrie gemessen werden würden, lassen sich nach dem Zylindermodell von S. Broersma^[67] und den Gleichungen 3.55 und Gl. 3.56 berechnen. Diese sind in Abbildung

4.18 für einen festen Winkel bzw. für einen bekannten Streuvektor dargestellt. In der VV-Geometrie wird

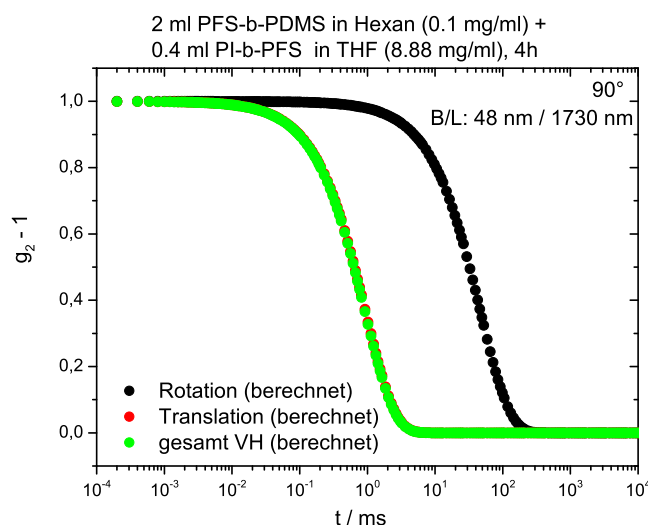


Abbildung 4.18.: Berechnete Intensitätsautokorrelationsfunktionen für einen definiert gewachsenen Zylinder mit einer Länge von 1730 nm und einer Breite von 48 nm bei einem festen Winkel.

die Intensitätsautokorrelationsfunktion ermittelt, deren Relaxationszeit die Translationsdiffusion dieser Probe wiedergibt. Aus der Multiplikation der Intensitätsautokorrelationsfunktionen, die zu der jeweiligen Rotation- bzw. Translationsbewegung gehören, ergibt sich die Intensitätsautokorrelationsfunktion, die in der VH-Geometrie („gesamt“ VH, s. Abb. 4.18) detektiert wird. Es zeigt sich, dass sich die Intensitätsautokorrelationsfunktionen in der VV- und VH-Geometrie nicht unterscheiden lassen, s. Abb. 4.18. In beiden Fällen kann nur die Translationsdiffusion bestimmt werden, während die Rotationsdiffusion bei viel längeren Zeiten auftritt. Diese theoretischen Berechnungen liefern dieselben Ergebnisse wie die Ergebnisse der gemessenen Proben, vgl. Abb. 4.17.

Da für die Berechnung von Länge und Breite der zylindrischen Mizellen sowohl die Translationsdiffusionskonstante wie auch die Rotationsdiffusionskonstante der Zylinder bekannt sein muss, vgl. Gl. 3.55 und Gl. 3.56, und die Rotationsdiffusion dieser Probe, wie bereits erwähnt, nicht ermittelt werden kann, muss eine alternative Strategie zur Größenbestimmung gewählt werden:

Die Breite der kontrolliert gewachsenen PFS-b-PDMS + PI-b-PFS Zylinder wird durch die Größe der PFS-b-PDMS Keime vorgegeben^[15,20,78]. Die hydrodynamische Breite der Keime lässt sich mittels dynamischen Lichtstreuungen in der VV-Geometrie ermitteln. In erster Näherung liegen die Keime als nahezu sphärische Teilchen vor. Bestimmt man den Translationsdiffusionskoeffizienten dieser Teilchen, dann lässt sich nach der *Stokes Einstein* Gleichung 3.52 ein mittlerer hydrodynamische Radius berechnen. Aus dem Durchmesser der sphärischen Teilchen d ($d = 2 \cdot R_H$) und den ermittelten Translationsdiffusionskoeffizienten der jeweiligen Zylinder, die sich aus den jeweiligen Geradensteigungen, gemessen in der VV-Geometrie, in Abb. 4.17 ergeben, kann nach dem Modell von Broersma die jeweilige Länge der Zylinder bestimmt werden. Die Breite der Zylinder entspricht dem Durchmesser der sphärischen Teilchen.

Wird die Breite der PFS-b-PDMS Keime durch eine Verkürzung der Ultraschalldauer t_U ($3.5 \text{ h} < t_U < 4 \text{ Stunden}$) erhöht, dann sorgt das Verhältnis zwischen Länge und Breite der definiert gewachsenen zylindrischen Mizellen dafür, dass dann sowohl die Translations- wie auch die Rotationsdiffusion dieser Zylinder mittels dynamischen Lichtstreuungen in der VV- und VH-Geometrie direkt ermittelt werden können.

In Abbildung 4.19a sind die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen einer zylindrischen Probe aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF (Breite: 60 nm), gemessen in der VH-Geometrie aufgezeigt. Der Streckungsparameter β , ermittelt aus KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.43,

liegt für alle Winkel bei ungefähr 0.93, s. Abb. 4.19a Die aus den KWW-Fitfunktionen gewonnenen in-

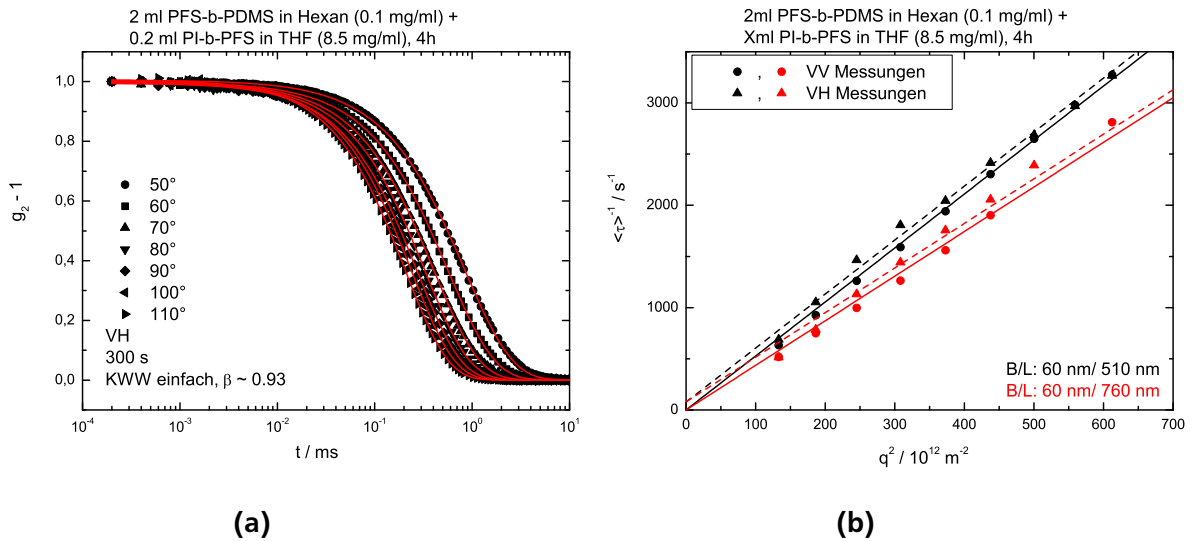


Abbildung 4.19.: (a) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von definiert gewachsenen Zylindern (Breite: 60 nm), gemessen in VH-Geometrie. Die roten Linien resultieren aus KWW-Fitfunktionen. (b) Inverse Relaxationszeiten aufgetragen gegen q^2 für VV- und VH-Messungen von zwei definiert gewachsenen Zylindern unterschiedlicher Länge mit einer Breite von 60 nm.

versen Relaxationszeiten zweier zylindrischer Proben mit einer Breite von 60 nm aufgetragen gegen den quadrierten Streuvektor sind in Abb. 4.19b dargestellt. Im Gegensatz zu den zylindrischen Probe mit einer Breite von 48 nm, die in Abb. 4.17 vorgestellt wurden, lässt sich bei diesen zwei Proben ein deutlicher Unterschied zwischen den inversen Relaxationszeiten, die in der VV- und VH-Geometrie ermittelt wurden, erkennen.

Die Geraden, die die Daten beschreiben, s. Abb. 4.19b, verfügen in VV und VH über dieselbe Steigung, was aus einem Translationsdiffusionskoeffizienten resultiert. Während es sich bei den VV-Messungen um Ursprungsgeraden handelt, verfügen die Geraden aus den VH-Messungen über einen positiven Y-Achsenabschnitt, der den jeweiligen Rotationsdiffusionskoeffizienten angibt: $y = 6D_{\text{rot}}$, s. Gl. 3.46.

Über den Zusammenhang von Broersma für starre Zylinder, s. Gl. 3.55 und Gl. 3.56, kann aus den ermittelten Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten der beiden zylindrischen Mizellen die Länge und Breite der Zylinder bestimmt werden, s. Abb. 4.19b.

Die ermittelten Zylinderlängen aller zylindrischen Mizellen sind in Abbildung 4.20 abhängig von der Zugabemenge an PI-b-PFS in THF (Konzentration s. Tab. 4.2), und damit abhängig von dem zur Verfügung stehendem kristallisationsfähigem Material in den PFS-b-PDMS + PI-b-PFS Hexan-THF-Suspensionen, s. Kap. 4.1.1, dargestellt. Bei den zylindrischen Mizellen, deren Rotationsdiffusion nicht gemessen werden konnte, s. Abb. 4.17, wurde die Breite der Zylinder aus der Breite der Keime bestimmt und die Länge mittels Broersma-Modell berechnet (grüne Symbole in Abb. 4.20). Bei zwei zylindrischen Mizellen konnten Rotations- und Translationsdiffusion der Zylinder durch dynamische Lichtstreuung an den zylindrischen Mizellen ermittelt werden, s. Abb. 4.19b, sodass Länge und Breite der Zylinder direkt mittels Broersma-Modell bestimmt werden konnten (blaue Symbole in Abb. 4.20). Im Vergleich zu den mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmten Längen der Zylinder sind in Abbildung 4.20 ebenfalls die aus den TEM-Bildern abgelesenen Zylinderlängen eingetragen (orangene Symbole in Abb. 4.20). Bis auf die größten Zylinder stimmen die Längenbestimmungen aus beiden Messmethoden sehr gut überein. Der Unterschied zwischen DLS- und TEM-Messungen resultiert darin, dass in der dynamischen Lichtstreuung ein Intensitätsmittelwert zur Bestimmung von Größen verwendet wird, während in den TEM-Bildern ei-

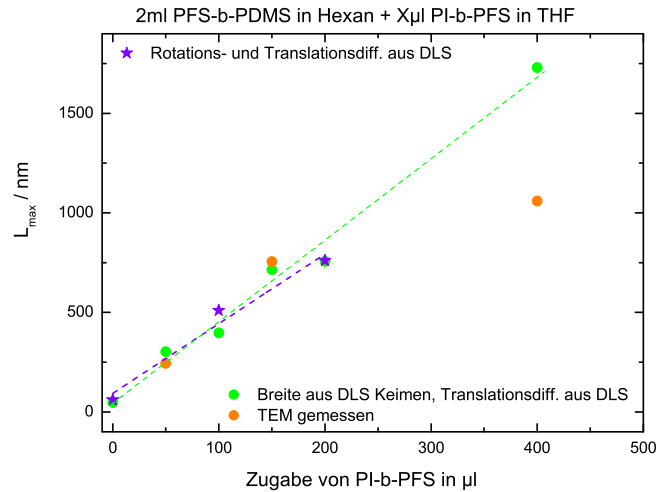


Abbildung 4.20.: Ermittelte Längen der zylindrischen Mizellen mittels unterschiedlicher Methoden.

ne Wichtung über die Anzahl von Teilchen stattfindet^[61,62,63,64]. Deshalb muss der Intensitätsmittelwert aus den DLS-Messungen in eine Anzahlwichtung von Teilchen „konvertiert“ werden, s. Kap. 3.2.2. Die Translationsdiffusionskoeffizienten aller zylindrischer Polymermizellen sind in Abb. 4.21 gegen die ermittelte Länge der Zylinder aus den Lichtstreuungsmessungen dargestellt. Die Breite der Polymermizellen ist ebenfalls in Abbildung 4.21 angegeben. Es zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Länge und dem Translationsdiffusionskoeffizienten der Teilchen. Dieser Zusammenhang ist zu erwarten, da nach dem Zylindermodell in Gl. 3.55 gilt, dass $D_{\text{trans}} \sim \frac{\text{const}}{L_{\text{max}}}$ ist. Die unterschiedlichen Farben in Abb.

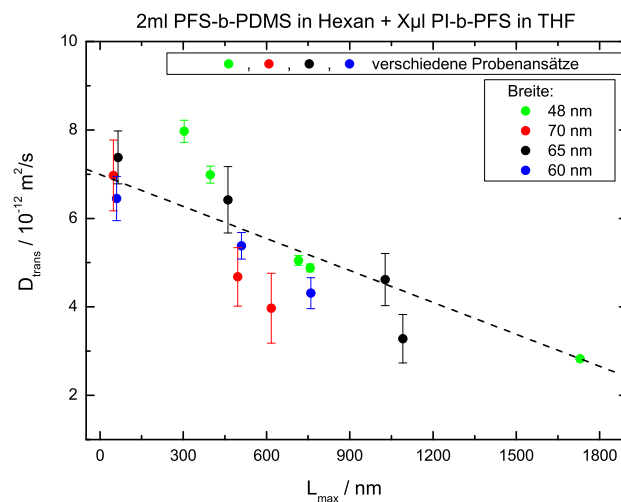


Abbildung 4.21.: Translationsdiffusionskoeffizienten abhängig von der Zylinderlänge für verschiedene Probenansätze; Legende s. Tab. 4.2; die gestrichelte Linie ergibt sich aus dem Broersma-Modell, s. Gl. 3.55. Für die Herstellung der verschiedenen Probenansätze wurden immer dieselben Blockcopolymere verwendet, s. Tab. 4.1.

4.21 symbolisieren verschiedene Probenansätze. Die unterschiedlichen Probenansätze, s. Tabelle 4.2, unterscheiden sich darin, dass jeweils eine Keimlösung aus polydispersen, lang gewachsenen, zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS in Hexan hergestellt wurde, deren Konzentration an Diblock Copolymer in Hexan variiert ($0.08 - 0.1 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$). Ebenso gibt es eine Varianz in der Konzentration des Diblock Copolymers

PI-b-PFS in THF ($8.26 - 8.88 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$). Die zugeordneten Farben einer Probencharge bilden die Legende für die verschiedenen Probenansätze in Abbildung 4.21.

Farbe	Zylindrische Probe besteht aus:
grün	2ml PFS-b-PDMS (0.1 mg/ml) in Hexan + X μl PI-b-PFS (8.88 mg/ml) in THF
schwarz	2ml PFS-b-PDMS (0.08 mg/ml) in Hexan + X μl PI-b-PFS (8.26 mg/ml) in THF
rot	2ml PFS-b-PDMS (0.1 mg/ml) in Hexan + X μl PI-b-PFS (8.26 mg/ml) in THF
blau	2ml PFS-b-PDMS (0.1 mg/ml) in Hexan + X μl PI-b-PFS (8.50 mg/ml) in THF

Tabelle 4.2.: Zusammensetzung unterschiedlicher Proben; die jeweilige Farbbezeichnung gibt die Legende zu den Datenpunkten in Abb. 4.21 an.

4.1.3 Wachstumskinetik der zylindrischen Mizellen

Mittels dynamischer Lichtstreuung ist es nicht nur möglich, die Translations- und Rotationsdiffusion zylindrischer Mizellen zu bestimmen, wenn diese ihre „ausgewachsene“ Länge und Breite besitzen, s. Kap. 4.1.2, sondern auch die Wachstumskinetik der Zylinder über die Zeit zu beobachten.

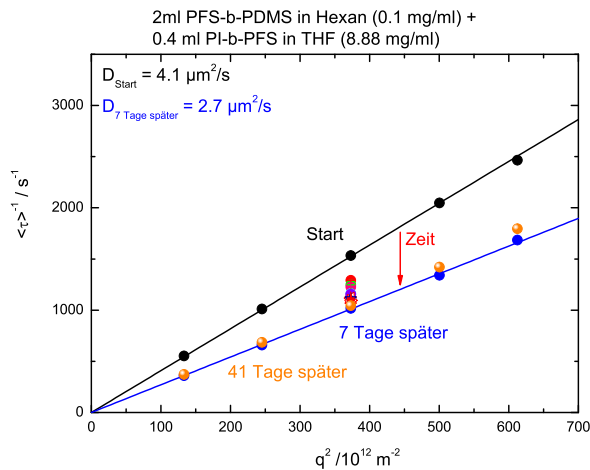
Um die Wachstumskinetik der zylindrischen Mizellen beobachten zu können, werden die winkelabhängigen Messungen gestartet, wenn zunächst nur die PFS-b-PDMS Keime in Hexan in der Glasküvette vorliegen. Wird dann das zweite Diblock Copolymer PI-b-PFS in THF zu der Keimsuspension hinzugegeben, beginnt das Zylinderwachstum. Detektiert man während des Wachstumprozesses bei einem Winkel zeitabhängig die gestreute Intensität, dann lässt sich aus dieser der zeitliche Ablauf des Wachstums ermitteln. In Abbildung 4.22a und Abb. 4.22b sind die mittlere Relaxationsraten aufgetragen gegen q^2 für zwei zylindrische Mizellenproben dargestellt. Diese zylindrischen Proben unterscheiden sich in ihrer endgültig gewachsenen Länge, s. Abb. 4.23a und Abb. 4.23b. Ihre gewachsene Länge resultiert aus der Menge an den Diblock Copolymeren PFS-b-PDMS und PI-b-PFS in der jeweiligen Suspension, vgl. Kap. 4.1.1.

Zu Beginn der Messzeit gibt die Steigung der inversen Relaxationszeit gegen q^2 die Translationsdiffusion der PFS-b-PDMS Keime an. Abhängig von der Zeit nach dem Zusammenfügen beider Diblock Copolymere in Suspension wird die inverse Relaxationszeit, gemessen bei 90° , kleiner, s. Abb. 4.22a und Abb. 4.22b. Nach sieben Tagen wurde winkelabhängig der Translationsdiffusionskoeffizient der fertig gewachsenen Zylinder bestimmt. Die zylindrischen Mizellen wachsen nicht beliebig weiter, da die Menge an kristallisationsfähigem Material in der Suspension begrenzt ist, was eine Wiederholung der winkelabhängigen Messung nach 41 Tagen verdeutlicht, s. Abb. 4.22a.

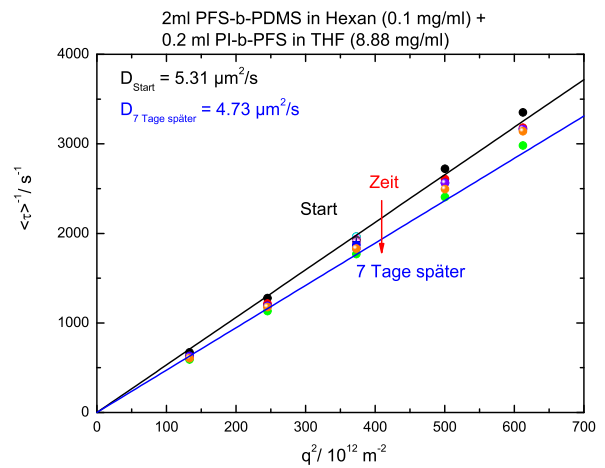
Mit Hilfe des Broersma-Modells lässt sich die Länge der wachsenden Zylinder nach Gleichung 3.55 und Gl. 3.56 abschätzen, s. Abb. 4.23a und Abb. 4.23b. Dabei wird die Breite der zylindrischen Mizellen aus der Breite der Keime bestimmt, sodass die Länge aus den ermittelten Translationsdiffusionskoeffizienten der zylindrischen Mizellen, gemessen in der VV-Geometrie, berechnet werden kann, vgl. Kap. 4.1.2. Das zeitabhängige Anwachsen der zylindrischen Mizellen $L_{\text{Zyl.}}(t)$ lässt sich analog z.B. zu dem Kettenwachstum eines Polymers durch eine anionische Polymerisation beschreiben^[71,83].

Nach einer Initiierung wächst die Polymerkette bei der anionischen Polymerisation so lange weiter, bis ein Kettenabbruch herbeigeführt wird^[71,83]. Das exponentielle, zeitabhängige Anwachsen der Polymerkette bei einer konstanten Konzentration von polymerisationsaktiven Zentren c hängt von der Geschwindigkeitskonstanten k und dem Molekulargewicht der Monomere ab^[71,83].

$L_{\text{Zyl.}}(t)$, s. Gl. 4.6, in Abb. 4.23a und Abb. 4.23b hängt analog zu dem Molekulargewicht der Monomere bei der anionischen Polymerisation von der Länge der PFS-b-PDMS Keime L_K ab. Zusätzlich hängt das Wachstum der Mizellen von der Länge L_B des Diblock Copolymers PI-b-PFS ab, welche in jedem Wachstumsschritt die Gesamtlänge der entstehenden Zylinder bis zu einer Maximallänge vergrößert. L_B sollte in derselben Größenordnung liegen wie der Gyrationradius R_G von PI-b-PFS. Dieser kann über die Bin-



(a)

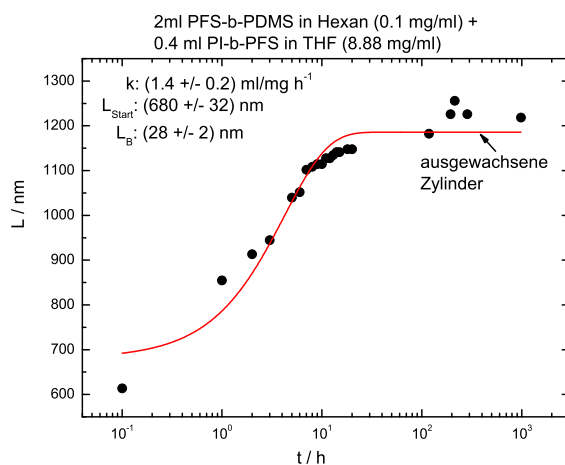


(b)

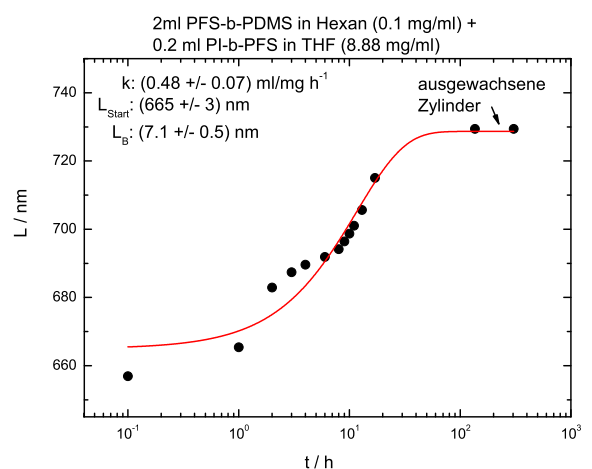
Abbildung 4.22.: Zeitabhängige, inverse Relaxationszeiten aufgetragen gegen q^2 , während die zylindrischen Mizellen wachsen. Die Masse an PFS-b-PDMS Keimen in den Suspensionen beträgt bei beiden Proben 0.2 mg.

(a) Die Masse an PI-b-PFS in THF beträgt 3.55 mg. Die endgültige Zylinderlänge ist in Abb. 4.23a dargestellt.

(b) Die Masse an PI-b-PFS in THF beträgt 1.77 mg. Die endgültige Zylinderlänge ist in Abb. 4.23b dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 4.23.: (a) Zylinderlänge abhängig von der Wachstumszeit berechnet mit Hilfe der Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 4.22a. Die rote Kurve ergibt sich aus der Ratengleichung, s. Gl. 4.6.

(b) Zylinderlänge abhängig von der Wachstumszeit berechnet mit Hilfe der Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 4.22b. Die rote Kurve ergibt sich aus der Ratengleichung, s. Gl. 4.6.

lungslängen (End-zu-End-Abstand) und die Anzahl an Monomeren, vgl. Tabelle 4.1, ermittelt werden und verfügt über eine große Größe von ca. $10 \text{ nm}^{[21,84,85]}$.

Das zeitabhängige Anwachsen der zylindrischen Mizellen $L_{\text{Zyl}}(t)$ in Abb. 4.23a und Abb. 4.23b lässt sich demnach mit folgender, exponentieller Ratengleichung beschreiben:

$$L_{\text{Zyl.}}(t) = L_K + \frac{c_B}{c_K} \cdot (1 - \exp(-2kc_K t)) \cdot L_B \quad (4.6)$$

c_K und c_B in Gl. 4.6 geben die Konzentration von PFS-b-PDMS Keimen und von PI-b-PFS in der Hexan-THF-Suspension an. Der Faktor 2 in Gl. 4.6 impliziert, dass das PI-b-PFS an beiden „Seiten“ der Keime anwachsen kann (epitaktisches Wachsen).

Bereits wenige Sekunden nach der Zugabe des zweiten Block Copolymers PI-b-PFS sind die zylindrischen Mizellen deutlich angewachsen. Dieses direkte Anwachsen um viele Nanometer läuft so schnell ab, dass es aufgrund der Messzeit der Intensität von einigen 100 s pro Winkel nicht möglich ist, die erste Wachstumsphase aufzulösen. Die erste bestimmte Länge nach dem Start L_{Start} des Wachstums ist schon mehr als einen Faktor 100 größer, als die Größe der ursprünglichen Keime (48 nm), sodass L_K in Gl. 4.6 durch L_{Start} ersetzt wird, da die ursprüngliche Ratengleichung mit L_K die aufgenommenen Daten nicht beschreiben kann.

In Abbildung 4.23a und Abb. 4.23b ist zu erkennen, dass die exponentielle Ratengleichung, s. Gl. 4.6, den Verlauf des Zylinderwachstums beider Proben gut beschreibt. Allerdings kann anhand der zeitabhängigen, ermittelten Zylinderlängen nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem Wachstumsprozess um einen „zweistufigen“ Prozess handelt, s. Abb. 4.23b und Abb. 4.23a. Da sich allerdings die Zusammensetzung der Suspensionen aus PFS-b-PDMS, PI-b-PFS, Hexan und THF zeitabhängig nicht ändert, weil keine weitere Komponente erst nach einiger Zeit hinzugegeben wird, erscheint ein „zweistufiger“ Wachstumsprozess als unwahrscheinlich.

Die einzelnen Parameter der Ratengleichung zur Beschreibung eines stetigen Wachstumsprozesses (ohne 2. Stufe) beider zylindrischer Proben, s. Abb. 4.23a und Abb. 4.23b sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. c_B und c_K wurden vorgegeben und sind konstant, sodass L_{Start} , L_B und k die Parameter der Ratengleichung, s. Gl. 4.6, sind, die durch die Beschreibung der aufgenommenen Daten in Abb. 4.23a und Abb. 4.23b ermittelt werden.

Es wird angenommen, dass L_B unabhängig von der entstehenden Gesamtlänge der zylindrischen Mizellen bei beiden betrachteten Zylindern, s. Abb. 4.23a und Abb. 4.23b, identisch sein sollte, da die Länge an PI-b-PFS, die bei jedem Wachstumsschritt die Gesamtlänge der zylindrischen Mizellen vergrößert, konstant sein sollte.

Aufgrund der wenigen zeitabhängigen, ermittelten Zylinderlängen beider Zylindermizellen und dadurch, dass L_{Start} ein freier Fitparameter in der Ratengleichung, s. Gl. 4.6, ist, kann L_B nicht für beide Probensysteme global ermittelt werden, s. Tabelle 4.3, und variiert um einen Faktor ≈ 4 . L_B verfügt bei beiden

Probe	c_B / mg/ml	c_K / mg/ml	L_{Start} / nm	L_B / nm	k / ml/(mg h)
$L_{\text{Zyl., max}} = 1187$ nm, s. Abb. 4.23a	1.48	0.08	680 ± 32	28 ± 2	1.4 ± 0.2
$L_{\text{Zyl., max}} = 728$ nm, s. Abb. 4.23b	0.81	0.09	665 ± 3	7 ± 1	0.48 ± 0.07

Tabelle 4.3.: Parameter der Ratengleichung 4.6 für beide zylindrischen Mizellen unterschiedlicher Länge. c_B und c_K in Gl. 4.6 wurden vorgegeben und sind konstant.

zylindrischen Proben über eine Größe von einigen Nanometern, s. Tab. 4.3, und liegt somit in derselben Größenordnung wie der Gyrationradius^[44].

Die Wachstumsrate k ist bei den Zylindern mit einer Maximallänge von 1187 nm um einen Faktor ≈ 3 größer, als bei den kleineren Zylindern, s. Tab. 4.3. Dies deutet darauf hin, dass die zylindrischen Mizellen, die über eine größere Menge an PI-b-PFS in der Suspension verfügen, bei (nahezu) gleichbleibender Keimkonzentration, s. Tab. 4.3, schneller wachsen, da mehr kristallisationsfähiges Material zur Verfügung steht.

4.2 Goldnanostäbchen

Als Beispiel für anisotrope, metallische Partikel sollen Goldnanostäbchen in Suspensionen unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes während Messungen mittels dynamischer Lichtstreuung und Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht werden. Die Größe des Drehmomentes der Stäbchen im elektrischen Feld hängt von dem Depolarisationsfaktor der Stäbchen ab, s. Kap. 5.2.

Werden die Stäbchen in einem Flüssigkristall dispergiert, sinkt die benötigte Energie für eine Orientierung der Teilchen, s. Kap. 5.5.2.

4.2.1 Herstellung von Goldnanostäbchen definierter Länge

Die Synthese der Goldnanostäbchen wurde von der AG Rehahn, TU Darmstadt, wie in der Literatur beschrieben, durchgeführt^[86,87,88]. Die Stäbchen können abhängig von der Synthese über verschiedene Längen- und Breitenverhältnisse verfügen. Sie bestehen aus einem Goldkern definierter Länge und sind von einer Hülle aus Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) umgeben, sodass sie in Wasser suspendiert werden können.

Da die feldstärkenabhängigen Messungen der Goldstäbchen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und dynamischer Lichtstreuung ohne den Einfluss des dielektrischen Verlustes von Wasser durchgeführt werden sollen, müssen die Stäbchen in anderen organischen Lösungsmitteln suspendiert werden. Dieses ist möglich, wenn die Stäbchen eine polymerhaltige Schale aus Polyisopren-b-Polypropylensulfid (PI-b-PPS, s. Abb. 4.24a) oder eine Schale aus Dodecanethiol ($C_{12}H_{26}S$, s. Abb. 4.24b) erhalten. Dazu werden die Po-

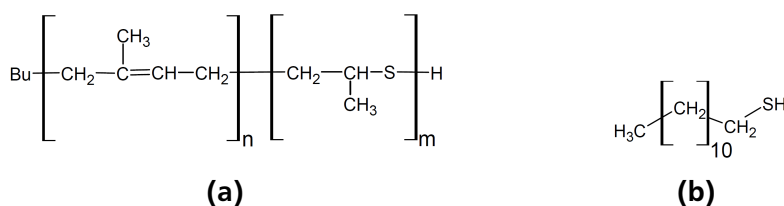


Abbildung 4.24.: (a) $\text{PI}_{100000}\text{g/mol}$ – b – $\text{PPS}_{4700}\text{g/mol}$
(b) Dodecanethiol.

lymere zu den gewachsenen Goldnanorods in Wasser dazugegeben. Die jeweilige Schwefelgruppe kann sich kovalent an den Goldkern anbinden. Dadurch wird die CTAB Hülle verdrängt. Durch mehrfaches Aufreinigen kann das CTAB völlig aus der Suspension gefiltert werden, während die Goldstäbchen nun eine polymerhaltige Schale besitzen, s. Abb 4.25. Durch das Polyisopren bzw. die Kohlenstoff-Wasserstoff Gruppen des Dodecanethiols können die Stäbchen z.B. in Hexan, Chloroform oder Tetrahydrofuran (THF) suspendiert werden.

Neben den synthetisierten Goldstäbchen wurden zusätzlich Goldnanorods der Firma *Nanopartz*, Charge *A12-10-700*, untersucht. Diese hatten ebenfalls eine CTAB Hülle. Durch Zugabe von Dodecanethiol durch die AG Rehahn konnten diese Stäbchen ebenso in anderen organischen Lösungsmitteln suspendiert werden.

Vor den dynamischen Lichtstreuungsmessungen an den Goldstäbchensuspensionen wurden die reinen Lösungsmittel Hexan, Chloroform und THF von z.B. *Sigma Aldrich* vor der Zugabe der Stäbchen mit einem $0.45\text{ }\mu\text{m}$ Filter gefiltert, damit diese staubfrei vorlagen, da möglicher Staub Störeffekte bei den Lichtstreuungsmessungen verursacht.

Zusätzlich ist zu beachten, dass die Konzentration der Stäbchen in den Suspensionen nicht zu hoch ist, da in dieser Arbeit mittels dynamischer Lichtstreuung nur die Diffusionskoeffizienten einzelner Partikel und nicht die Diffusion von kollektiven Systemen untersucht werden sollen.

Eine stark verdünnte Suspension zylindrischer Partikel lässt sich mit Hilfe der Abschätzung von *Onsager*

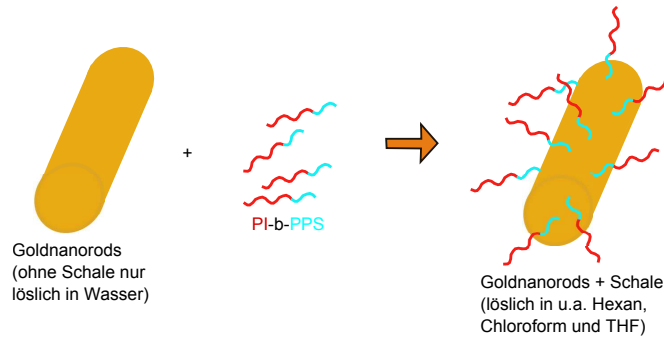


Abbildung 4.25.: Goldnanorods mit einer Schale aus PI-b-PPS, möglich ist ebenfalls eine Schale aus Dodecanethiol.

bestimmen^[89,90]. Onsager gibt in seiner Arbeit an, dass sich zylindrische Partikel abhängig von der Konzentration der Partikel in der Suspension isotrop verteilen oder eine nematische Phase bilden^[89]. Der Volumenanteil ϕ^* von zylindrischen Partikeln mit $L \gg d$ (d : Breite der Zylinder), unterhalb dem die zylindrischen Partikel isotrop verteilt sind, ergibt sich nach Onsager aus folgendem Zusammenhang^[89,90]:

$$\phi^* = \nu \frac{\pi d^2 L}{4} \approx 4 \frac{d}{L} \quad (4.7)$$

Die Näherung in Gl. 4.7 ist korrekt für $L/d \rightarrow \infty$ ^[89,90]. ν gibt die Teilchenanzahl pro Volumen an. Die in dieser Arbeit verwendeten Konzentrationen der Goldnanostäbchen in den Suspensionen variieren zwischen $1 - 4 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$. Die vorhandene Teilchenanzahl der Goldnanostäbchen ν_{Gold} pro Volumen ergibt sich aus dem Volumen der Zylinder V_{Gold} , der Dichte von Gold ρ_{Gold} und der Konzentration von Gold in der Suspension c_{Gold} :

$$\nu_{\text{Gold}} = \frac{V_{\text{Gold}} \rho_{\text{Gold}}}{c_{\text{Gold}}} \quad (4.8)$$

Bei einer Konzentration von $c_{\text{Gold}} = 4 \text{ mg/ml}$ ist die Anzahl der Goldnanostäbchen ν_{Gold} mit einer Länge von 63 nm und einer Breite von 22 nm, s. Gl. 4.8, ca. 1000-fach geringer als die nach Gl. 4.7 abgeschätzte Anzahl der Teilchen pro Volumen ν .

Somit ist gegeben, dass alle in dieser Arbeit untersuchten Goldnanorods in den Suspensionen unabhängig voneinander frei rotieren und translatieren können^[90], wenn eine ideale Verteilung vorliegt.

Durch Evaporieren des Lösungsmittels kann eine Probencharge von Goldnanostäbchen nacheinander in mehreren Lösungsmitteln suspendiert werden. Kurzzeitiges Beschallen der Suspension mit Ultraschall sorgt dafür, dass die Anzahl an Goldnanostäbchenaggregaten in der Suspension gering ist, wie dynamische Lichtstreuungsmessungen an den Suspensionen zeigen, s. Kap. 6.3.2.

Für Messungen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung werden Goldstäbchen mit einer Dodecanethiolschale, deren Lösungsmittel evaporiert ist, zusätzlich in dem Flüssigkristall 5CB dispergiert. Die Konzentration der Stäbchen im 5CB variiert zwischen $0.03 - 4.4 \text{ wt\%}$ ^[1].

4.2.2 Bestimmung von Länge und Breite der Goldnanostäbchen mittels TEM

Da die hergestellten Suspensionen aus Goldnanostäbchen und Lösungsmittel nur in einer begrenzten Menge vorlagen, wurden verschiedene Probenchargen synthetisiert. Die einzelnen Probenchargen unterscheiden sich zudem in der Länge und Breite der Nanostäbchen, da das Aspektverhältnis (Aspect Ratio) der Stäbchen einen Einfluss auf die Orientierbarkeit der metallischen Teilchen durch ein elektrisches Feld hat^[7,8,9,10,11], s. Kap. 2.

Die verschiedenen Goldnanostäbchen wurden für eine Längen- und Breitenbestimmung der Stäbchen

mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Die unterschiedlichen Probenchargen der Nanorods sind in den Abbildungen 4.26a (Probe 1), 4.26b (Probe 2b), 4.27a (Probe 3), 4.27b (Probe 4) und Abb. 4.28 (Probe 5) dargestellt. Eine Größenbestimmung der suspendierten Stäbchen mittels dynamischer Lichtstreuung wird in Kapitel 6.3 diskutiert.

„Probe 1“ beinhaltet quaderförmige Goldnanostäbchen, s. Abb. 4.26a. Diese quaderförmigen Goldstäbchen besitzen keine „feste“ Schale, sondern sind von CTAB umgeben und können in Wasser suspendiert werden. Für TEM-Messungen werden die Goldstäbchen jedoch getrocknet, sodass kein Lösungsmittel mehr vorhanden ist. „Probe 2b“, s. Abb. 4.26b, besteht aus Goldnanostäbchen, die eine Schale aus PI-b-PPS besitzen und dadurch in organischen Lösungsmitteln wie THF oder Hexan suspendiert werden können. Die Schale besitzt einen viel geringeren Kontrast als die Goldstäbchen, sodass die Schale in den TEM-Bildern kaum zu erkennen ist. „Probe 3“ beinhaltet Goldstäbchen, die ebenfalls eine Schale aus PI-b-PPS besitzen, s. Abb. 4.27a. Auffällig bei dieser Probe ist, dass neben den Stäbchen zusätzlich noch Kugeln aus Gold (Anteil: $\approx 40\%$) vorliegen. Dieses Phänomen tritt häufig auf und resultiert aus dem Herstellungsprozess der Goldnanostäbchen^[86]. Für die Betrachtung dieser Probe mittels dynamischer Lichtstreuung ist eine Überlagerung mehrerer Probenstrukturen ungünstig, da anhand der aufgenommenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen nicht zwischen verschiedenen Strukturen unterschieden werden kann. Die Strukturüberlagerung sorgt lediglich für einen verbreiterten Abfall von g_2-1 . Die Goldnanostäbchen in „Probe 4“, s. Abb. 4.27b, verfügen über ein größeres Aspektverhältnis als die anderen Proben. Diese Stäbchen sind länger. Aufgrund des Herstellungsverfahrens so langer Goldstäbchen kann eine Monodispersität der Stäbchen nicht mehr gewährleistet werden, was eine Untersuchung mittels DLS erschwert. Im Gegensatz zu den anderen Proben besteht „Probe 5“, s. Abb. 4.28, aus Goldstäbchen, die von der Firma Nanopartz gekauft wurden. Es zeigt sich, dass diese Goldnanostäbchen eine sehr regelmäßige Größe besitzen, s. Abb. 4.28.

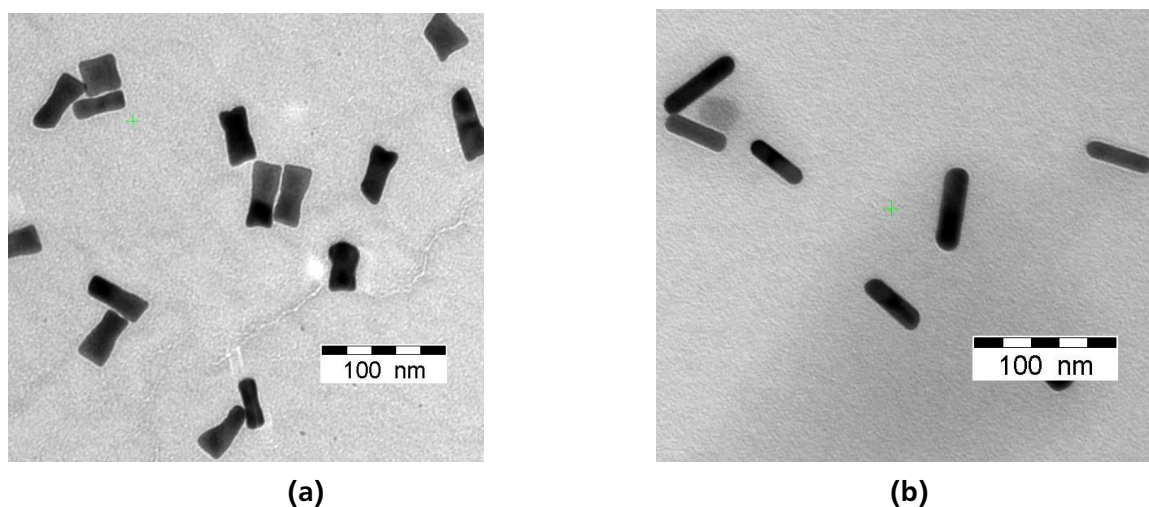
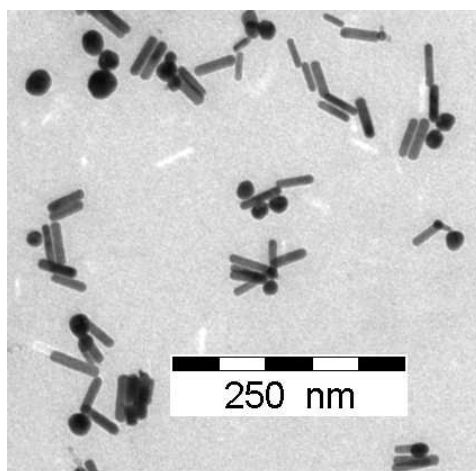


Abbildung 4.26.: TEM-Bilder von Probe 1 (a) und Probe 2b (b).

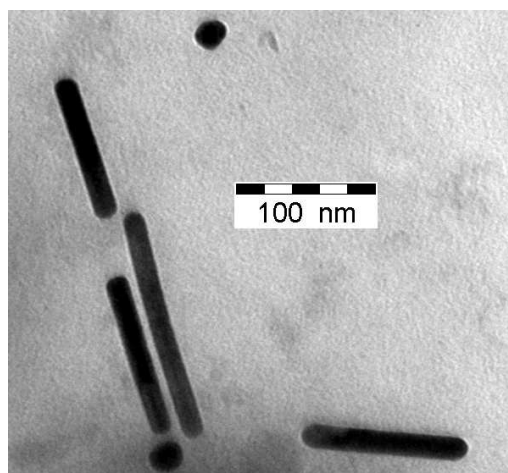
Die bestimmten Längen und Breiten der Goldstäbchen anhand von TEM-Bildern sind in Tabelle 4.4 aufgeführt. Die angegebenen Werte ergeben sich aus dem Mittelwert von ≈ 20 abgelesenen Längen und Breiten und der Fehler folgt aus der Standardabweichung des Mittelwertes. Neben Länge und Breite ist zusätzlich das Aspektverhältnis aller Probenchargen angegeben.

Anhand der bestimmten Länge und Breite von „Probe 2a“ und „2b“, s. Tab. 4.4, kann deutlich festgestellt werden, dass durch eine Zugabe des Diblock Copolymers PI-b-PPS eine Schale entsteht, die ungefähr 10 nm dick ist und das Goldstäbchen an allen Seiten umgibt.

Die ermittelten Größen der Nanostäbchen stimmen gut mit Ergebnissen von dynamischen Lichtstreu- und Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen überein, s. Kap. 6.3 und Kap. 5.5.



(a)



(b)

Abbildung 4.27.: TEM-Bilder von Probe 3 (a) und Probe 4 (b).

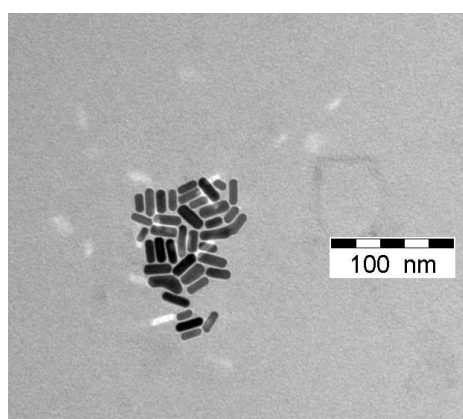


Abbildung 4.28.: TEM-Bild von Probe 5.

Probe	Länge/ nm (TEM)	Breite/ nm (TEM)	Aspect Ratio
Probe 1	49 ± 2	21 ± 2	2.3
Probe 2a	46 ± 2	12 ± 1	3.8
Probe 2b mit PI-b-PPS Schale	63 ± 4	22 ± 1	2.9
Probe 3 mit PI-b-PPS Schale	41 ± 2	11 ± 1	3.7
Probe 4	132 ± 12	15 ± 1	8.6
Probe 5 + Dodecanethiolschale	21 ± 1	8 ± 1	2.6

Tabelle 4.4.: Länge und Breite der Goldnanorods bestimmt aus TEM-Bildern.

4.3 Graphennanoplättchen

Als Graphen wird eine zweidimensionale Schicht aus Kohlenstoffatomen bezeichnet, welche über eine wabenartige Struktur verfügt^[91,92]. Graphenschichten bilden die Basis von 0D Fullerenen, 1D Nanoröhren und 3D Graphitstapeln^[91]. In dieser Arbeit werden Graphenplättchen mit einer Anzahl von < 10 Graphenschichten, s. Abb. 4.29 und Abb. 5.25a, untersucht. Die Graphennanoplättchen verfügen über eine Stickstoff- und Sauerstoffatomkonzentration von 5 %^[93].

Aufgrund ihrer deutlich anisotropen Geometrie werden Graphennanoplättchen im Flüssigkristall 5CB und anderen organischen Lösungsmitteln dispergiert und unter dem Einfluss eines elektrischen Fel-

des mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht. Dazu werden die Plättchen vor den feldabhängigen Messungen mittels Röntgenweitwinkelstreuung und DSC Messungen charakterisiert.

Graphennanoplättchenstapel (Graphit) von der Firma *XG Science*, Charge *Grade C*, verfügen über eine Dicke von wenigen Nanometern (≈ 20 nm) und einer Breite kleiner als $2\mu\text{m}$ ^[93]. Um die genaue Dicke eines Stapels bestimmen zu können, wurde das Graphenpulver mittels Röntgenweitwinkelstreuung untersucht. Die streuvektorabhängigen Intensitäten sind in Abb. 4.29 dargestellt. Aus dem Maximum

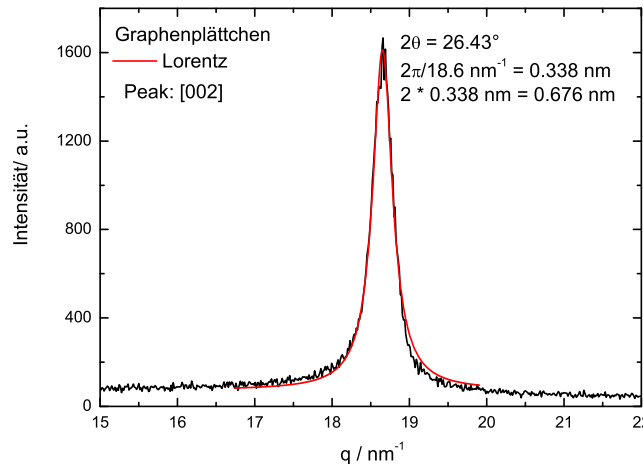


Abbildung 4.29.: Röntgenweitwinkelstreuung an Graphennanoplättchenstapeln. Die Dicke eines Graphennanoplättchenstapels d beträgt 24 ± 3 nm, s. Gl. 4.9.

im q -abhängigen Plot kann der Abstand zweier 2D Graphenschichten (Braggpeak: [002]^[92]) mit 6.76Å bestimmt werden. Eine genaue Analyse der Kristallstruktur wurde von D.Gray et al. veröffentlicht^[92]. Aus der Breite des Peaks, umgerechnet in eine winkelabhängige Breite $\Delta 2\theta$, s. Abb. 4.29, der Wellenlänge $\lambda = 1.54\text{Å}$ und der Auflösungsgrenze kann die Dicke d eines Graphenplättchenstapels bestimmt werden:

$$d = \frac{0.89\lambda}{\Delta 2\theta \cdot \cos(\theta)} \quad (4.9)$$

Die Dicke d eines Graphennanoplättchenstapels liegt bei 24 ± 3 nm.

T.M. Alam und C.J. Pearce haben festgestellt, dass die Zugabe von Graphen zu dem Flüssigkristall 5CB für eine Abnahme der Übergangstemperatur zwischen nematischer und isotroper Phase abhängig von der zugefügten Volumenmenge an Graphen sorgt. Dies konnten sie mittels Deuteronen-NMR untersuchen^[94].

Eine durchgeführte DSC Messung an einer Dispersion aus 5CB, s. Kap. 4.4, und 0.5 wt% Graphenplättchen zeigt im Gegensatz dazu keine Änderung der Phasenübergangstemperatur von der nematischen zur isotropen Phase, vgl. Abb. 4.30 und Abb. 4.32 in Kapitel 4.4. Der Übergang von der kristallinen in die nematische Phase verschiebt sich um ca. 13 K zu einer höheren Temperatur, s. Abb. 4.30. Diese Übergangstemperatur passt zu der bestimmten Temperatur von N.Lebovka et al.^[95].

Die Zugabe von Graphen begünstigt die Kristallisation des Flüssigkristalls, da bei gleicher Heiz- bzw. Kühlrate ($10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) die Kristallisation des 5CBs in der Dispersion aus 5CB und Graphen stattfindet, während im reinen 5CB kein Kristallisieren beobachtet werden kann, s. Abb. 4.32. Die Graphennanoplättchen in der Dispersion wirken somit als Kristallisationskeime.

Die Proben für die SAXS Messungen werden analog zu den Goldnanorods, dispergiert im Flüssigkristall, hergestellt, s. Kap. 4.2. Der Flüssigkristall wird in einem Wasserbad erhitzt, sodass er in der isotropen Phase vorliegt, dann werden die Graphenplättchen dazugegeben. Durch eine Spritze mit Kanüle wird

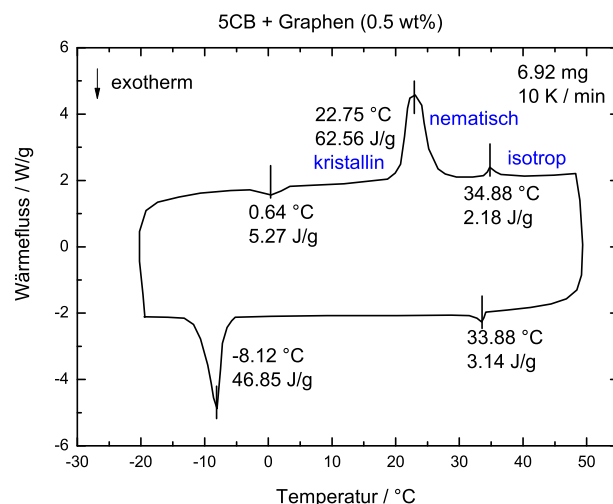


Abbildung 4.30.: Phasenübergänge des Flüssigkristalls 5CB, in dem 0.5 wt% Graphen dispergiert wurde.

die Dispersion anschließend in Glaskapillaren eingefüllt und direkt mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht.

Anhand der Streuintensität kann festgestellt werden, dass die Dispersion nicht über einen längeren Zeitraum stabil vorliegt. Dieser Effekt ist bei allen Messungen unter dem Einfluss des elektrischen Feldes zu berücksichtigen, s. Kap. 5.6.

4.4 Anisotropes Matrixmaterial: Der Flüssigkristall 5CB

Für SAXS-Messungen unter Einfluss eines elektrischen Feldes wird der Flüssigkristall 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) $C_{18}H_{19}N$ als Matrixmaterial für die Goldnanostäbchen und die Graphennanoplättchen aufgrund seiner anisotropen, nematischen Phase verwendet.

Die nematische Phase von Flüssigkristallen (liquid crystals, LCs) liegt auf der Temperaturachse zwischen der kristallinen (Phase mit der höchsten Ordnung) und der flüssigen Phase (keine Ordnung, vollständig isotrop)^[96,97]. In der nematischen Phase gibt es keine Ordnung von Molekülschwerpunkten, allerdings ist die Orientierung über viele Moleküllängen korreliert. Im statistischen Mittel sind die Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung, dem Direktor \vec{n} , orientiert.

In dieser Arbeit wurde der Flüssigkristall 5CB von den Firmen *Merck*, *Alfa Aesar* und *Sigma Aldrich* verwendet, s. Abb. 4.31. 5CB Moleküle haben eine Länge von 1.8 nm und formen in der isotropen und der nematischen Phase Dimere mit einer Länge von 2.5 nm^[94]. Diese Dimerlänge kann mittels Röntgenkleinwinkelstreuung beobachtet werden, s. Kap. 5.4.

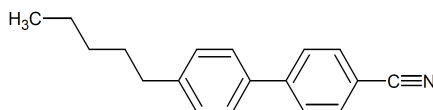


Abbildung 4.31.: Strukturformel des Flüssigkristalls 5CB.

Der Flüssigkristall zeigt den kristallin-nematischen und den nematisch-isotropen Übergang in DSC-Messungen bei $\approx 10^\circ\text{C}$ und bei $\approx 35^\circ\text{C}$, Abb. 4.32. Der Schmelzpeak bei 9.41°C wird sichtbar, wenn der Flüssigkristall 2 Stunden unterhalb des kristallin-nematischen Übergangs getempert wird, da 5CB langsam kristallisiert. Der nematisch-isotrope Übergang bei 34.5°C stimmt gut mit Literaturangaben

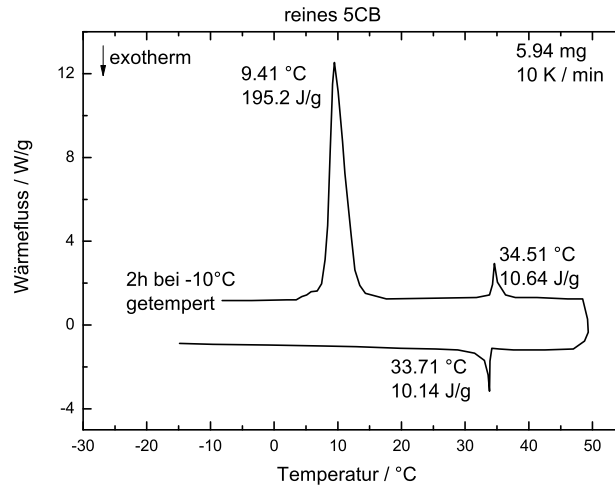


Abbildung 4.32.: Phasenübergänge des Flüssigkristalls 5CB.

überein^[94,95,98].

Da die Kristallisation nur langsam stattfindet und die Röntgenkleinwinkelstreuemessungen bei Raumtemperatur durchgeführt werden, wird der kristallin-nematische Übergang in dieser Arbeit nicht eingehender diskutiert.

Weil der nematisch-isotrope Phasenübergang von 5CB bei allen drei Herstellern bei der gleichen Temperatur stattfindet, wird in den folgenden Kapiteln der Arbeit nicht mehr zwischen den unterschiedlichen Herstellern unterschieden.

4.4.1 Skalarer Ordnungsparameter der nematischen Phase

Da in der nematischen Phase nicht alle Moleküle perfekt entlang des Direktors \vec{n} orientiert sind, wird für die Beschreibung des Systems der skalare Ordnungsparameter S benötigt. Dieser gibt den Grad der Orientierungsordnung an und ist definiert als:

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2(\theta) - 1 \rangle_f \quad (4.10)$$

Der Winkel θ beschreibt die Orientierung eines beliebigen Moleküls zum Direktor. Der Direktor ist die Polarachse. Die spitzen Klammern $\langle \rangle_f$ verdeutlichen, dass eine Mittelung über die Orientierungsverteilung f aller Moleküle durchgeführt wird^[97]. Insgesamt ergibt sich ein Ordnungsparameter für das gesamte betrachtete System:

$$S = \frac{1}{2} \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} (3 \cos^2 \theta - 1) f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi/2} f(\theta, \phi) \sin \theta d\theta d\phi} \quad (4.11)$$

$f(\theta, \phi)$ ist die Orientierungsverteilungsfunktion und gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Molekül innerhalb eines Raumwinkelelements ($\sin \theta d\theta d\phi$) um (θ, ϕ) orientiert ist. Der Nenner gibt die Teilchenzahldichte der betrachteten Moleküle an^[97,99].

Der Ordnungsparameter S kann Werte zwischen -0.5 und 1 einnehmen, wobei 1 bedeutet, dass eine vollständig parallele Ausrichtung aller Moleküle vorliegt. Eine isotrope Phase liefert einen Wert von 0 .

und gibt damit an, dass keine Vorzugsorientierung vorliegt. Eine Orientierungsverteilung von Molekülen senkrecht zum Direktor bedeutet, dass $S = -0.5$ ist.

W. Maier und A. Saupe entwickelten 1958 - 1960 die Theorie, dass sich Moleküle in einer nematischen Phase parallel zueinander ausrichten, da die freie Energie minimiert wird, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Molekülen, die aufgrund von *van der Waals* Kräften entstehen, durch das Ausrichten der Moleküle maximiert werden^[97,99,100,101].

Bei dieser Theorie werden nicht die zwischenmolekularen Kräfte einzelner Moleküle zueinander berücksichtigt, sondern es wird ein Teilchen im mittleren Potential (Mean-Field) der anderen Teilchen betrachtet. Dieses „Innere Feld“ hängt allein vom Ordnungsparameter S und von der Dichte bzw. dem Molvolumen V der Flüssigkeit ab^[99]. Für die Energie U der nematischen Ordnung ergibt sich nach Maier und Saupe^[99]:

$$U(\theta) = \frac{1}{2} S(T) \frac{A}{V^2} (3 \cos^2(\theta) + 1) \quad (4.12)$$

A ist eine temperatur- und volumenunabhängige, stoffspezifische Konstante. $S(T)$ gibt den temperaturabhängigen Ordnungsparameter der Moleküle an, die das Mean-Field erzeugen. Die Energie $U(\theta)$ ist maximal, wenn das Molekül senkrecht zum Direktor ausgerichtet ist, während eine parallele Orientierung bezogen auf den Direktor für eine Energieminimierung sorgt^[97].

Aus der Energie $U(\theta)$ werden die temperaturabhängige Orientierungsverteilung $f(\theta)$ über eine *Boltzmann* Verteilung bestimmt:

$$f(\theta) \sim \exp\left(\frac{-U(\theta)}{k_B T}\right) \quad (4.13)$$

Variiert nun die Temperatur, können sich für den temperaturabhängigen Ordnungsparameter in Abhängigkeit von A und V unterschiedliche thermodynamische Gleichgewichte einstellen. So ist die isotrope, flüssige Phase für höhere Temperaturen eine stabile Lösung ($S = 0$). Für geringere Temperaturen liefert die nematische Phase mit $S > 0$ einen Gleichgewichtszustand^[101]. Der Übergang zwischen der nematischen und der flüssigen Phase ist ein Phasenübergang 1. Ordnung. Die Temperatur, bei der der Phasenübergang stattfindet, wird auch als „Klärpunkttemperatur“ bezeichnet, da der Flüssigkristall in der nematischen Phase optisch milchig-trüb vorliegt und dann beim Übergang in den flüssigen Zustand optisch klar wird. Der Ordnungsparameter direkt unterhalb der Übergangstemperatur ist unabhängig von der Art des Flüssigkristalls ungefähr $S \approx 0.44$ ^[97,101].

4.4.2 Elektrische Eigenschaften und Freédericksz-Übergang

Da der Flüssigkristall 5CB aufgrund seiner anisotropen nematischen Phase als Matrixmaterial für Goldnanostäbchen und Graphennanoplättchen bei feldstärkenabhängigen SAXS-Messungen verwendet wird, wird eine Schwellspannung benötigt, s. Gl. 4.22, oberhalb derer eine Orientierung des Flüssigkristalldirektors erzeugt wird. Findet eine Orientierung des Direktors feldstärkenabhängig statt, wird diese durch ein anisotropes Streubild in der SAXS sichtbar, s. Kap. 5.

Für die Berechnung der Schwellspannung werden u.a. die Elastizitätskonstanten K_{ij} und die dielektrische Permittivität $\Delta\epsilon$ des Flüssigkristalls benötigt.

In der nematischen Phase besitzt ein Flüssigkristall eine anisotrope Permittivität^[97,102]:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (4.14)$$

Je nach Vorzeichen von $\Delta\epsilon$ ist die dielektrische Konstante entlang der Direktorachse bzw. senkrecht zum Direktor größer.

Aus optischer Sicht verhält sich ein nematischer Flüssigkristall wie ein einachsiger doppelbrechender

Kristall, dessen optische Achse in die Richtung des Direktors zeigt^[103].

Wird der Flüssigkristall einem elektrischen Feld \vec{E} ausgesetzt, existiert eine Energiedichte f_{el} abhängig vom elektrischen Feld^[97,104]:

$$f_{el} = -\frac{1}{2} \vec{D} \cdot \vec{E} \quad (4.15)$$

$$= -\frac{1}{2} \epsilon_{\perp} \epsilon_0 \vec{E}^2 - \frac{1}{2} \Delta \epsilon \epsilon_0 (\vec{n} \cdot \vec{E})^2 \quad (4.16)$$

ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums. \vec{D} beschreibt die dielektrische Verschiebung und ist definiert als^[97]:

$$\vec{D} = \epsilon_{\perp} \vec{E} + \Delta \epsilon \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{E}) \quad (4.17)$$

\vec{n} ist der Direktor.

Ist $\Delta \epsilon > 0$, wird f_{el} minimiert, wenn sich der Direktor parallel zum angelegten elektrischen Feld ausrichtet.

Befindet sich der Flüssigkristall zwischen zwei Platten, auf die ein elektrisches Feld wirkt, dann wird eine Übergangsfeldstärke E_c benötigt, um die Ausrichtung des Direktors parallel zum angelegten Feld und senkrecht zu den Platten zu erzeugen^[97], da der Direktor sich ohne Feldeinfluss aufgrund der Plattenoberflächen parallel zu diesen ausrichtet^[97].

Die freie Energiedichte F im Flüssigkristall setzt sich aus der elastischen f_{elas} und der elektrischen f_{el} Energiedichte zusammen^[97,102]:

$$F = f_{elas} + f_{el} \quad (4.18)$$

Die elastische Energiedichte f_{elas} ergibt sich aus den elastischen Deformationen des Flüssigkristalls, wenn auf diesen eine mechanische Spannung wirkt. Diese Deformationen werden durch die Elastizitätskonstanten K_{11} (splay), K_{22} (twist) und K_{33} (bend) beschrieben^[97,102].

$$f_{elas} = \frac{1}{2} (K_{11} (\nabla \cdot \vec{n})^2 + K_{22} (\nabla \cdot (\nabla \times \vec{n}))^2 + K_{33} (\nabla \times (\nabla \times \vec{n}))^2) \quad (4.19)$$

Um einen Richtungswechsel des Direktors zu erzeugen, wird eine minimale Feldstärke E_c benötigt^[97].

$$E_c = \left(\frac{\pi}{d} \right) \sqrt{\frac{4\pi K_{ii}}{\Delta \epsilon}} \quad (4.20)$$

d ist der Plattenabstand und K_{ii} sind die elastischen Konstanten.

$$K_{ii} = K_{11} + \frac{(K_{33} - 2K_{22})}{4} \quad (4.21)$$

Aus dem Übergangsfeld kann eine Schaltspannung V_c berechnet werden, die unabhängig vom Plattenabstand, alleine abhängig von den Eigenschaften des Flüssigkristalls ist.

$$V_c = E_c \cdot d = \pi \sqrt{\frac{4\pi K_{ii}}{\Delta \epsilon}} \quad (4.22)$$

Diese Schwellspannung, ab der eine Orientierung des Direktors stattfindet, nennt sich *Freédericksz-Übergang*^[41].

4.5 Partikel dispergiert im anisotropen Matrixmaterial

Werden Partikel in einem Flüssigkristall dispergiert, der in der nematischen Phase vorliegt, zeigt sich, dass die benötigte Feldstärke für eine Orientierung der Partikel, s. Kap. 5.2, sinkt^[1,105]. So liegt die Übergangsfeldstärke von Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 2.5, dispergiert in 5CB, beispielsweise 98 % unter der benötigten Feldstärke für eine Orientierung der Stäbchen ohne 5CB als anisotropes Matrixmaterial^[1]. Der Grund dafür liegt darin, dass der Flüssigkristall eine Vorzugsrichtung vorgibt.

Die Partikel in der Dispersion beeinflussen das lokale Feld des Direktors $\vec{n}(\vec{r})$, s. Kap. 4.4, und erzeugen einen Gradienten im Direktorfeld^[106]. Die Art der lokalen, elastischen Verzerrung (Defekte) des Direktorfeldes hängt von der Größe, der Oberflächenfunktionalität und der Stärke des Oberflächenverankerungskoeffizienten W (*surface anchoring*) der Partikel ab^[106,107,108,109]. So kann durch ein einzelnes Teilchen z.B. eine bipolare oder eine „Saturn-Ring“-Konfiguration (quadrupolare Konfiguration) des Direktorfeldes lokal erzeugt werden, wenn eine homeotrope oder tangentielle Oberflächenverankerung vorliegt^[107,108,109]. Die unterschiedlichen Konfigurationen und Verankerungskräfte W spiegeln sich in verschiedenen Stärken von anisotroper Diffusion der Partikel wider. So kann es sein, dass sogar sphärische Teilchen, dispergiert im Flüssigkristall, abhängig von dem Direktorfeld $\vec{n}(\vec{r})$ eine anisotrope Diffusion aufweisen^[109].

Die durch die lokale Verzerrung erzeugten Defekte durch einzelne Partikel in dem nematischen Flüssigkristall werden als Disklinationslinien z.B. in Mikroskopieaufnahmen der Dispersionen sichtbar^[106,107]. Abhängig von der Symmetrie der Direktorkonfiguration, erzeugt durch ein einzelnes Partikel, entstehen weitreichende, dipolare oder quadrupolare, elastische Wechselwirkungen zwischen mehreren (zwei) Partikeln^[106,107,110].

Die freie Energiedichte F von Partikeln, dispergiert im Flüssigkristall, setzt sich aus der elastischen, s. Kap. 4.4.2, und der Oberflächenenergiegedichte zusammen^[106,111,112]:

$$F = f_{\text{elas}} + \frac{1}{2}W(\vec{b} \cdot \vec{n})^2 \quad (4.23)$$

\vec{b} ist der Normalenvektor auf der Partikeloberfläche. Die Energiedichte F in Gl. 4.23 wird minimal, wenn \vec{b} und \vec{n} senkrecht aufeinander stehen.

Tritt durch ein elektrisches Feld eine Orientierung des Direktors auf, s. Kap. 4.4.2, dann ist die Energiedichte F weiterhin minimal, wenn $\vec{b} \perp \vec{n}$ gilt, s. Gl. 4.23, sodass durch die Ausrichtung des Flüssigkristalls ebenfalls die Partikel in der Flüssigkristalldispersion orientiert werden.

Aus den elastischen Konstanten K_{ii} des Flüssigkristalls, s. Kap. 4.4.2 und dem Oberflächenverankerungskoeffizienten W lässt sich eine sogenannte *anchoring extrapolation length* L^* ermitteln^[111]:

$$L^* = \frac{K}{W} \quad (4.24)$$

L^* kann zwischen einigen Nanometern und einigen Mikrometern variieren, da eine starke Verankerung ein W von $\approx 10^{-3} - 10^{-2} \text{ J/m}^2$ aufweist, während eine schwache Verankerung über ein W von $\approx 10^{-6} - 10^{-3} \text{ J/m}^2$ verfügt^[111].

Tritt keine lokale Verzerrung des Direktors auf, wenn Partikel in einem Flüssigkristall dispergiert werden, liegt keine Verankerung vor und es gilt: $WL^*/K \rightarrow 0$ ^[108], s. Kap. 5.5.2 und Kap. 5.6.

5 Statische Struktur im äußeren elektrischen Feld

Die statische Struktur elektrisch orientierter Proben (Partikel in Lösung) kann mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht werden, s. Kap. 2 und Kap. 3.1. Während die Probe einem elektrischen Feld ausgesetzt ist, kann eine Orientierung der Teilchen innerhalb der Dispersion / Suspension aufgrund von auftretenden Dipolmomenten stattfinden, s. Kap. 5.2. Liegt eine Teilchenorientierung vor, dann streuen die Teilchen innerhalb der Lösung nicht mehr isotrop, s. Abb. 3.3a, sondern anisotrop. Diese Anisotropie lässt sich mittels eines 2D-Detektors auflösen, s. Kap. 3.1.3.

Mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht wurden feldstärkenabhängig die Orientierungen von Goldnanostäbchen, kontrolliert gewachsenen Polymeraggregaten, Graphennanoplättchen und von dem Flüssigkristall 5CB, s. Kap. 4. Diese Proben unterscheiden sich u.a. in ihrer dielektrischen Permittivität und in ihrem Aspektverhältnis. Von beiden Eigenschaften hängt die für eine Orientierung benötigte, kritische Feldstärke ab, s. Kap. 5.2.

In diesem Kapitel soll u.a. die Frage beantwortet werden, ob die maximal verwendete Feldstärke von 200 V/mm, s. Kap. 5.1, für eine Orientierung der verschiedenen Partikeln aus Kapitel 4 ausreicht und wie eine mögliche Orientierung von der Feldstärke abhängt. Zusätzlich soll diskutiert werden wie der Flüssigkristall 5CB als anisotropes Matrixmaterial die Orientierung einzelner Partikel beeinflusst.

5.1 Experimenteller Aufbau feldabhängiger SAXS-Messungen

Um die Orientierung der verschiedenen Probensysteme unter dem Einfluss eines äußeren elektrischen Feldes untersuchen zu können, wurde ein spezieller Probenhalter entwickelt, s. Abb. 5.1. Die Fassung

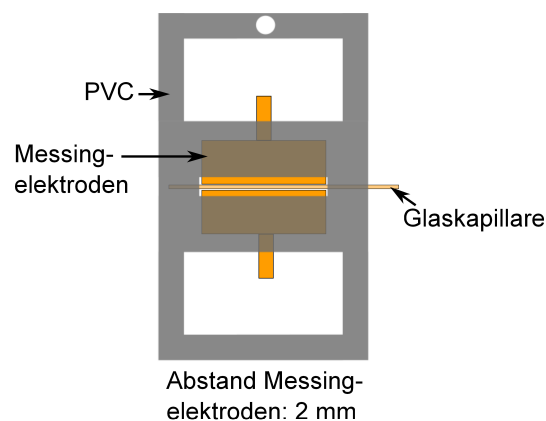


Abbildung 5.1.: Speziell entwickelter Probenhalter für Messungen mit elektrischem Feld.

für die Glaskapillaren, die mit den verschiedenen, flüssigen Probensystemen, s. Kap. 4, befüllt werden, besteht aus dem Kunststoff Polyvinylchlorid (PVC). In die Fassung wurden zwei polierte Kondensatorplatten aus Messing eingearbeitet, die einen Abstand von 2 mm besitzen. Die Breite der Kondensatorplatten ist so gewählt, dass sich ein möglichst großes Volumen der Kapillare innerhalb der Platten befindet.

Über kleine Metallstifte an den Messingplatten ist es möglich diese mit Kabeln zu verbinden, sodass Spannung an die Platten angelegt werden kann. Eine Hochspannungsvakuumdurchführung von der Firma *Vacom Vakuum Komponenten & Messtechnik GmbH* sorgt dafür, dass die Kabel aus der Probenkammer

herausgeführt werden können, während in der Kammer ein Vakuum ($\approx 2 \cdot 10^{-2}$ mbar) erzeugt werden kann.

Die Sinusspannung, die ein Frequenz- und Spannungsgenerator der Firma *Krohn-Hite* mit maximal 10V und einer Frequenz von 1 – 9000Hz liefert, wird auf einen Verstärker gegeben. Der Verstärker (*High Amplifier Voltage* von der Firma *Trek*) verstärkt das eingehende Signal 1000-fach. Dieses ausgehende, verstärkte Signal wird dann über die Kabel an die Kondensatorplatten angelegt, sodass dadurch im Kondensator ein elektrisches Wechselfeld erzeugt wird. Ein elektrisches Wechselfeld wird verwendet, um einer möglichen Ladungstrennung in der Probe vorzubeugen.

Durch das elektrische Wechselfeld wirkt ein induziertes Drehmoment auf die Partikel und die Polarisierung der Partikel ist proportional zu dem Wechselfeld, sodass eine Orientierung der Partikel abhängig von der externen Feldstärke erzeugt werden kann.

Wie in Abbildung 5.2 verdeutlicht, wirkt das elektrische Feld vertikal auf die Probe in der Glaskapillare. Das Feld ist senkrecht zum Röntgenstrahl ausgerichtet.

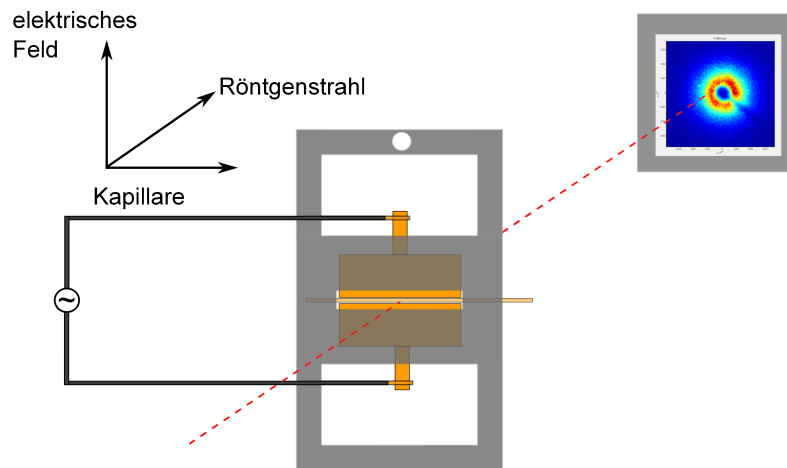


Abbildung 5.2.: Das elektrische Feld mit einer maximalen Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m steht senkrecht zum Röntgenstrahl. Die gestrichelte rote Linie stellt den Röntgenstrahl dar. Das Streubild entsteht auf dem Detektor.

Wichtig ist, dass die angelegte Feldstärke während der Messungen unterhalb der Durchschlagsfestigkeit der jeweiligen Materialien liegt. Der Probenhalter aus PVC hat eine Durchschlagsfestigkeit von 30 – 50 kV/mm. Luft bei Normalbedingungen verfügt über eine Durchschlagsfestigkeit von ungefähr 3 kV/mm^[113]. Liegt in der Probenkammer ein Vakuum von ca. $2 \cdot 10^{-2}$ mbar an, sinkt die Grenze der Durchschlagsfestigkeit von Luft. Tests haben ergeben, dass die Feldstärke, oberhalb der ein Durchschlag stattfindet und ein Stromfluss auftritt, bei diesem Probenhalter bei 400V (Amplitudenspannung) pro 2 mm liegt.

Sollen die Proben einem höheren elektrischem Feld ausgesetzt werden, müsste entweder das Vakuum in der Röntgenanlage viel besser werden („Hochvakuum“), da die Durchschlagsfestigkeit von Luft dann bei 20 – 40 kV/mm liegt,^[114] und die Teilchen eine mittlere freie Weglänge von einigen Zentimetern (> 10 cm) besitzen, oder man müsste die Anlage ohne Vakuum betreiben. Ohne Vakuum wird der Röntgenstrahl jedoch zu stark an den vorhandenen Luftmolekülen gestreut, sodass eine Charakterisierung der Streukurve einer Probe nicht mehr möglich ist.

Somit werden alle feldabhängigen Intensitätsmessungen bei einer maximalen Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m und einem Vakuum von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar durchgeführt.

5.2 Abschätzung der Übergangsfeldstärke für Orientierung anisotroper Partikel

Für eine Abschätzung der Übergangsfeldstärke E_c (bzw. dem Feldstärkenübergangsbereich), oberhalb derer eine Orientierung anisotroper Partikel in Suspensionen / Dispersionen stattfindet, muss das Drehmoment \vec{M} , welches aufgrund des elektrischen Feldes auf die Teilchen wirkt, bekannt sein.

Da eine vollständige Orientierung der Teilchen nicht bei einer „kritischen Feldstärke“ erreicht wird, sondern die Stärke der Orientierung von der Feldstärke abhängt, s. Gl. 5.22, existiert ein Bereich von Übergangsfeldstärken, in dem die Partikel „beginnen“ eine Orientierung aufzuweisen, vgl. Ordnungsparameter von Flüssigkristallen, s. Kap. 4.4.1^[97,99,100,101].

Das Drehmoment \vec{M} , welches auf die Partikel wirkt, ergibt sich aus dem Kreuzprodukt der Polarisation \vec{P} und des elektrischen Feldes \vec{E} :

$$\vec{M} = \vec{P} \times \vec{E} \quad (5.1)$$

Die Polarisation \vec{P} kann aus der Multiplikation des Polarisierbarkeitstensors α mit dem Vektor des elektrischen Feldes \vec{E} ermittelt werden. Das lokale Feld E setzt sich dabei aus der Summe des äußeren elektrischen Feldes E_0 und dem Feld aller Dipole zusammen^[18,26].

Das Drehmoment \vec{M} für anisotrope Teilchen im elektrischen Feld kann aus den Komponenten senkrecht und parallel zur Teilchenoberfläche ermittelt werden^[13]. In Abbildung 5.3 ist schematisch ein zylindrisches Partikel inklusive auftretenden Komponenten im elektrischen Feld dargestellt.

$$|\vec{M}| = P_{||} \cdot E_{\perp} - P_{\perp} \cdot E_{||} \quad (5.2)$$

Die Komponenten des elektrischen Feldes senkrecht und parallel zum Teilchen ergeben sich aus dem

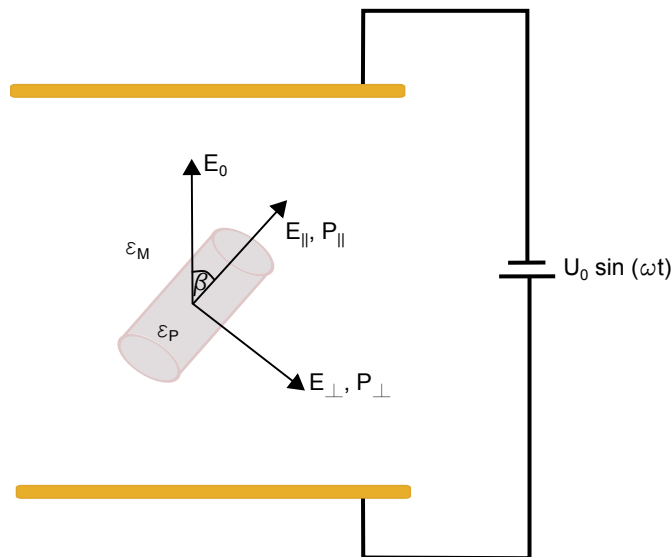


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung eines zylindrischen Partikels im elektrischen Feld

Winkel β zwischen dem angelegten elektrischen Feld und der Hauptachse der Teilchen multipliziert mit dem elektrischen Feld E_0 . Somit gilt für die einzelnen Komponenten der Polarisation^[10]:

$$P_{||} = \alpha_{||} E_{||} = \alpha_{||} E_0 \cos(\beta) \quad (5.3)$$

$$P_{\perp} = \alpha_{\perp} E_{\perp} = \alpha_{\perp} E_0 \sin(\beta) \quad (5.4)$$

$\alpha_{||}$ und α_{\perp} sind Komponenten des Polarisierbarkeitstensors α . Diese lassen sich über die *Clausius-Mossotti* Gleichung mit der makroskopisch messbaren Größe der Permittivität ϵ ausdrücken^[9,115], s. Tab. 5.1.

$$\alpha_{||} = \epsilon_0 V \frac{(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)}{\epsilon_M^* + L_{||}(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)} \quad (5.5)$$

$$\alpha_{\perp} = \epsilon_0 V \frac{(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)}{\epsilon_M^* + L_{\perp}(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)} \quad (5.6)$$

Diese Gleichungen gelten für Probensysteme ohne permanente Dipole, sodass durch das elektrische Feld Dipole induziert werden (Verschiebungspolarisation)^[115]. Existieren in den Probensystemen permanente Dipole, dann lassen sich die Komponenten der elektrischen Polarisierbarkeit über die *Debye*-Gleichung ermitteln (temperaturunabhängige Verschiebungspolarisation + temperaturabhängige Orientierungspolarisation)^[115].

ϵ_M^* und ϵ_P^* in Gl. 5.5 und Gl. 5.6 sind die komplexen Permittivitäten der Matrix und des Partikels. Diese ergeben sich aus dem Realteil der Permittivitäten und der Leitfähigkeit σ .

$$\epsilon_{PM}^* = \epsilon_{PM} + \frac{\sigma_{PM}}{i\omega} \quad (5.7)$$

V in Gl. 5.5 und Gl. 5.6 gibt das Volumen der Partikel an und $L_{||}$ bzw. L_{\perp} beschreibt die Depolarisationsfaktoren der Teilchen.

In Tabelle 5.1 sind die Komponenten $\alpha_{||}$ und α_{\perp} der elektrischen Polarisierbarkeit, s. Gl. 5.5 und Gl. 5.6, für verschiedene Teilchenformen (Zylinder und Plättchen), die eine hohe bzw. niedrige Leitfähigkeit besitzen, s. Gl. 5.7, dargestellt^[13].

elekt. Leitfähigkeit	Plättchen / Zylinder
hohe Leitfähigkeit	$\alpha_{ } = \frac{\epsilon_0 V(\sigma_P - \sigma_M)}{\sigma_M + L_{ ,PZ}(\sigma_P - \sigma_M)}, \alpha_{\perp} = \frac{\epsilon_0 V(\sigma_P - \sigma_M)}{\sigma_M + L_{\perp,Z}(\sigma_P - \sigma_M)}$
niedrige Leitfähigkeit	$\alpha_{ } = \frac{\epsilon_0 V(\epsilon_P - \epsilon_M)}{\epsilon_M + L_{ ,PZ}(\epsilon_P - \epsilon_M)}, \alpha_{\perp} = \frac{\epsilon_0 V(\epsilon_P - \epsilon_M)}{\epsilon_M + L_{\perp,Z}(\epsilon_P - \epsilon_M)}$

Tabelle 5.1.: $\alpha_{||}$ und α_{\perp} von leitfähigen und nicht leitfähigen Zylindern und Plättchen, s. Gl. 5.5, Gl. 5.6 und Gl. 5.7. Die Plättchen, z.B. Graphennanoplättchen (hohe Leitfähigkeit), werden durch die Form einer dünnen Scheibe mit dem Radius a und der halben Dicke b beschrieben. Die Zylinder, z.B. Goldnanostäbchen (hohe Leitfähigkeit) und kontrolliert gewachsene, zylindrische Polymeraggregate (niedrige Leitfähigkeit), verfügen über eine Länge a und eine Breite b . Die Depolarisationsfaktoren $L_{||,PZ}$ und $L_{\perp,PZ}$ sind in den Gleichungen 5.8 - 5.11 angegeben.

Die Depolarisationsfaktoren von Zylindern, s. Tab. 5.1, lassen sich mit folgenden Formeln ermitteln^[1,9]:

$$e = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}} \quad (5.8)$$

$$L_{||,Z} = \frac{1 - e^2}{e^2} \left(1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) \right) \quad (5.9)$$

$$L_{\perp,Z} = \frac{1 - L_{||,Z}}{2} \quad (5.10)$$

Für den Depolarisationsfaktor parallel zum Plättchen $L_{||,P}$, s. Tab. 5.1, gilt^[12]:

$$L_{||,P} = \frac{b}{2a} \left(\frac{\pi}{2} - \frac{b}{a} \right) \quad (5.11)$$

Für das Drehmoment, welches im statischen, elektrischen Feld auf Zylinder (mit hoher und niedriger Leitfähigkeit) wirkt, ergibt sich nach den Gleichungen 5.2 - 5.6 folgender Zusammenhang^[1]:

$$M = \frac{4}{3} \pi a b^2 \sin(\beta) \cos(\beta) E_0^2 \epsilon_0 \left[\frac{(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)}{\epsilon_M^* + L_{||,Z}(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)} - \frac{(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)}{\epsilon_M^* + \frac{1-L_{||,Z}}{2}(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)} \right] \quad (5.12)$$

Eine alternative Schreibweise von Gleichung 5.12 ist^[10]:

$$M = \frac{1}{2} \sin(2\beta) \Delta \alpha E_0^2 \quad (5.13)$$

$$\Delta \alpha = \alpha_{||} - \alpha_{\perp} \quad (5.14)$$

Da während dieser Arbeit mit einem elektrischen Wechselfeld mit einer Frequenz f gearbeitet wurde, gilt für E_0 ^[12]:

$$E_0 = E_0' \sin(\omega t) \quad (5.15)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (5.16)$$

Somit gilt nach Gl. 5.15 für das Drehmoment aus Gl. 5.13 folgender Zusammenhang:

$$M = \frac{1}{2} \sin(2\beta) \Delta \alpha E_0'^2 \sin^2(\omega t) \quad (5.17)$$

Durch eine geeignete Wahl der Frequenz f kann das Drehmoment, welches auf die Teilchen wirkt, s. Gl. 5.17, maximiert werden, da die Differenz der dielektrischen Permittivitäten $\epsilon_P^* - \epsilon_M^*$, s. Gl. 5.5 und Gl. 5.6, frequenzabhängig vergrößert werden kann.

Bei kleinen Frequenzen des elektrischen Wechselfeldes und wenn $\epsilon_M^* \ll \epsilon_P^*$ ist, kann für die Depolarisationsfaktoren, s. Gl. 5.5 und Gl. 5.6, folgende Näherung angenommen werden^[7,9]:

$$\alpha_{||,\perp} \approx \frac{\epsilon_0 V}{L_{||,\perp}} \quad (5.18)$$

Damit gilt für das Drehmoment aus Gleichung 5.13 der folgende Ausdruck^[7] für Zylinder und Plättchen:

$$M \approx \frac{1}{2} \sin(2\beta) E_0^2 \epsilon_0 V \left(\frac{1}{L_{||,Z}} - \frac{1}{L_{\perp,Z}} \right) \quad (5.19)$$

$$M \approx \frac{1}{2} \sin(2\beta) E_0^2 \epsilon_0 V \frac{1}{L_{||,P}} \quad (5.20)$$

Die Näherungen aus Gl. 5.18 gelten z.B. für Goldnanostäbchen suspendiert in organischen Lösungsmitteln^[9], s. Gl. 5.19, und Graphennanoplättchen dispergiert in Epoxidharz^[13], s. Gl. 5.20.

Wirkt ein elektrisches Feld auf die Teilchen, dann sind diese parallel zum Feld orientiert, wenn β gleich Null ist, s. Gl. 5.19. Die benötigte Übergangsfeldstärke E_c bzw. der Feldstärkenübergangsbereich für diese Orientierung ergibt sich aus dem Vergleich der thermischen Energie und der Orientierungsenergie, die von dem induzierten Drehmoment, welches auf die Partikel wirkt, abhängig ist, s. Gl. 5.19,^[9]. Die thermische Energie bzw. die *Brownsche* Bewegung resultiert in einer Unordnung der Teilchen. Die Übergangsenergie, durch die die Teilchen orientiert werden, s. Gl. 5.19, muss deshalb größer als die thermische Energie sein^[9,116].

$$\frac{1}{2} \epsilon_0 E_c^2 V \left(\frac{1}{L_{||,Z}} - \frac{1}{L_{\perp,Z}} \right) \geq \frac{3}{2} k_B T \quad (5.21)$$

$$E_c \approx \sqrt{\frac{3 k_B T}{V \epsilon_0 \left(\frac{1}{L_{||,Z}} - \frac{1}{L_{\perp,Z}} \right)}} \quad (5.22)$$

5.2.1 Abschätzung der Orientierungsdauer

Findet eine Partikelorientierung durch ein äußeres elektrisches Wechselfeld statt, kann die Zeit t_r , die für diese Orientierung der Teilchen benötigt wird, ermittelt werden. Das Drehmoment M der Partikel, s. z.B. Gl. 5.19 und Gl. 5.20, muss gleich dem Drehmoment M_V sein, welches aufgrund der Viskosität des Lösungsmittels auf die Partikel wirkt^[12].

$$M_V = -\eta \dot{\beta} k_r \quad (5.23)$$

$\dot{\beta}$ gibt die Drehgeschwindigkeit an, k_r ist der Reibungskoeffizient und η die Viskosität des Lösungsmittels. Für Plättchen, z.B. Graphennanoplättchen, in einer Dispersion/ Suspension gilt nach Gl. 5.20, Gl. 5.17 und Gl. 5.23 für $\dot{\beta}_p$ mit einem Reibungskoeffizienten von $k_{r,p} = 32a^3/3$ bei einem elektrischen Wechselfeld^[12]:

$$\dot{\beta}_p = -\frac{\pi}{8\eta} \frac{\epsilon_0}{\left(\frac{\pi}{2} - \frac{b}{a}\right)} E_0'^2 \sin^2(\omega t) \sin(2\beta) \quad (5.24)$$

Die winkelabhängige Drehgeschwindigkeit von Zylindern $\dot{\beta}_z$ mit einem Reibungskoeffizienten $k_{r,z}$ ^[117] ergibt sich aus folgendem Zusammenhang, s. Gl. 5.8-5.10, Gl. 5.19, Gl. 5.17 und Gl. 5.23:

$$\dot{\beta}_z = -\frac{1}{2} \sin(2\beta) E_0'^2 \sin^2(\omega t) \epsilon_0 V \left(\frac{1}{L_{||,z}} - \frac{1}{L_{\perp,z}} \right) \frac{1}{\eta k_{r,z}} \quad (5.25)$$

Die Zeit $t_{r,p}$, die Plättchen für eine Rotation von einem Winkel β_0 zu einem Winkel β' benötigen, kann aus folgendem Zusammenhang ermittelt werden^[12]:

$$t_{r,p} - \frac{1}{2\omega} \sin(2\omega t_{r,p}) = \frac{8\eta \left(\frac{\pi}{2} - \frac{b}{a}\right)}{\pi \epsilon_0 E_0'^2} \ln \left(\frac{\tan(\beta_0)}{\tan(\beta')} \right) \quad (5.26)$$

Der Winkel β' für orientierte Partikel ist ≈ 0 , sodass Gl. 5.26 die Rotationszeit der Plättchen angibt, die benötigt wird, damit die Plättchen parallel zum äußeren elektrischen Feld orientiert werden.

Es zeigt sich, dass die Rotationszeit von der Frequenz des elektrischen Feldes abhängt, s. Gl. 5.26. Für große Frequenzen kann die minimale Rotationszeit der Plättchen folgendermaßen genähert werden^[12]:

$$t_{r,p,\omega \rightarrow \infty} = \frac{8\eta \left(\frac{\pi}{2} - \frac{b}{a}\right)}{\pi \epsilon_0 E_0'^2} \ln \left(\frac{\tan(\beta_0)}{\tan(\beta')} \right) \quad (\text{untere Grenze}) \quad (5.27)$$

Graphennanoplättchen mit einem Durchmesser von 25 μm und einer Dicke von 8 nm, dispergiert in 5CB, benötigen nach Gleichung 5.27 bei einer Feldstärke von 25 V/mm und einer Frequenz von 10 kHz ungefähr 11 min um von einem Winkel $\beta_0 = 80^\circ$ bis zu einem Winkel von $\beta' = 1^\circ$ zu rotieren^[118].

Die minimale Rotationszeit von Zylindern bei großen Frequenzen lässt sich analog zu Gl. 5.27 aus Gl. 5.25 berechnen.

5.3 Ausrichtungsparemeter elektrisch orientierter Proben

In diesem Kapitel wird die Methode vorgestellt, wie Ausrichtungsparemeter von Proben, die mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht werden, bestimmt werden können.

Die feldstärkenabhängigen Ausrichtungsparemeter verschiedener anisotroper Probensysteme (Flüssigkristall 5CB, Goldnanostäbchen, Graphennanoplättchen und kontrolliert gewachsene Polymeraggregate)

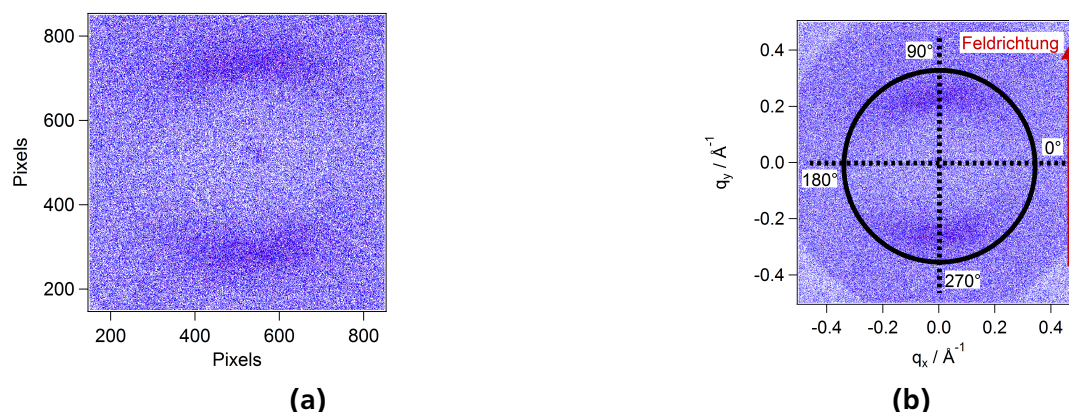


Abbildung 5.4.: (a) Die aufgenommenen Daten von 5CB (in Pixeln), gemessen bei einer Feldstärke von 150 V/mm und einer Frequenz von 140, Hz (anisotrope Streuung). (b) Gemessene Intensität von 5CB abhängig vom Streuvektor \vec{q} .

werden in den Kapiteln 5.4 - 5.7 diskutiert.

Wird eine Probe (Partikel in Lösung) durch ein äußeres elektrisches Feld orientiert, s. Kap. 5.2, tritt eine anisotrope Streuung der Teilchen in der Lösung auf, s. Kap. 5, die sich mittels eines 2D-Detektors auflösen lässt.

Als Beispiel ist in Abbildung 5.4a die anisotrope Streuung des Flüssigkristalls 5CB in der nematischen Phase, detektiert bei einer Feldstärke von 150 V/mm und einer Frequenz von 140 Hz dargestellt. Zur Bestimmung der 5CB-Orientierung wird die gestreute Intensität für bestimmte Werte von \vec{q} winkelabhängig aufgetragen, s. Abb. 5.5. Dafür muss zuerst die gestreute Intensität, die am Detektor aufgenommen wird (in Pixeln), s. Abb. 5.4a, mittels Kalibration auf Silberbehenat, s. Kap. 3.1.3, in eine streuvektorabhängige Intensität $I(q)$ umgerechnet werden, s. Abb. 5.4b. Die winkelabhängige Auftragung in Abb. 5.5 ergibt

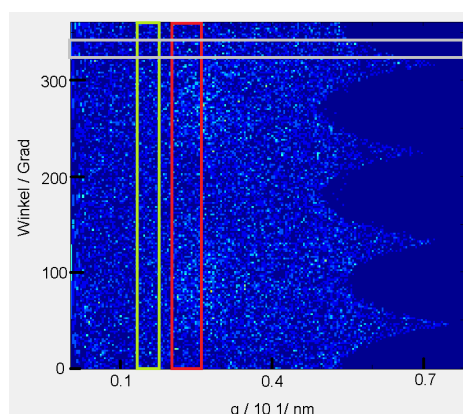


Abbildung 5.5.: Winkelabhängige Intensität von 5CB, gemessen bei 150 V/mm. Für die Berechnung des Ausrichtungsparameters von 5CB wird der q -Bereich von 0.2 – 0.25 Å berücksichtigt (rotes Rechteck). Die Untergrundstreuung wird in dem q -Bereich von 0.1 – 0.15 Å betrachtet (grünes Rechteck) und der Primärstrahlfänger liegt bei einem Winkel von ca. 320° (grau-tes Rechteck).

sich aus dem Azimutalwinkel φ zwischen einem Punkt auf dem Detektor, auf welchem die gestreute Intensität vermehrt auftritt, s. Abb. 5.4a, und der Richtung des elektrischen Feldes. Das rote Rechteck in Abb. 5.5 soll verdeutlichen, dass die Intensität des 5CBs für den q -Bereich von 0.2 – 0.25 Å betrachtet wird. Die Untergrundstreuung, die für die Berechnung der Orientierung von 5CB Molekülen berücksichtigt werden muss, s. Gl. 5.30 und Gl. 5.31, ist in Abb. 5.5 als grünes Rechteck eingezeichnet und liegt in

einem q -Bereich von $0.1 - 0.15 \text{ \AA}$.

Der Beamstop (Primärstrahlfänger), s. Kap. 3.1.3, liegt bei einem Winkel von ca. 320° , s. graues Rechteck in Abb. 5.5.

Streut eine Probe anisotrop, wie der durch ein elektrisches Feld orientierte Flüssigkristall 5CB, s. Abb. 5.4a, bilden sich, im Gegensatz zu einer isotrop streuenden Probe, in der winkelabhängigen Intensität in dem q -Bereich, indem die Streuung der Probe sichtbar ist, Maxima und Minima aus, s. Abb. 5.6. Um

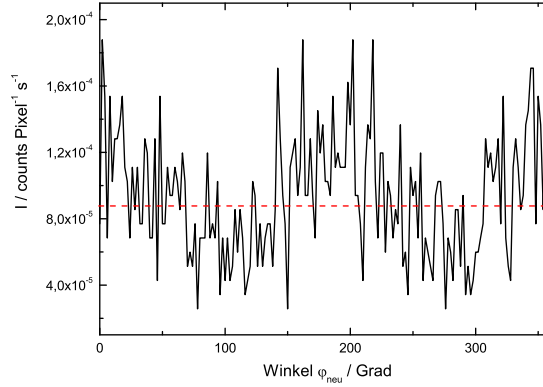


Abbildung 5.6.: Gestreute Intensität von 5CB in einem q -Bereich von $0.2 - 0.25 \text{ \AA}$ aufgetragen gegen den Azimutalwinkel φ_{neu} ($\varphi_{\text{neu}} = 270^\circ + \varphi$, φ s. Abb. 5.4b).

die Anisotropie eines Systems beschreiben zu können, wird die Orientierungsverteilungsfunktion $f(\varphi)$ benötigt. Diese setzt sich aus der Summe von harmonischen Funktionen (Fourierreihe) zusammen^[119]:

$$f(\varphi) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(n + \frac{1}{2} \right) \langle f_n \rangle f_n(\varphi) \quad (5.28)$$

Für alle ungeraden Zahlen n existiert kein Beitrag zu der Summe in Gl. 5.28.

Für $n = 2$ ergibt Gl. 5.28 das 2. Legendrepolynom $f_2(\varphi) = \frac{1}{2} (3 \cos^2(\varphi) - 1)$.

$f_2(\varphi) = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2(\varphi) \rangle - 1)$ wird als *Hermans-Orientierungsfunktion*^[44,119] bezeichnet und ist identisch zu dem Ordnungsparameter von Flüssigkristallen S , s. Kap. 4.4.1.

Um zu ermitteln, wie stark ausgerichtet nun eine Probe ist, wird der Ausrichtungsparameter P bestimmt. Dieser ergibt sich aus dem Mittelwert von $f_2(\varphi)$ ^[1,15,20]:

$$P = \frac{\int_0^\pi I(\varphi, q) f_2(\varphi) \sin(\varphi) d\varphi}{\int_0^\pi I(\varphi, q) \sin(\varphi) d\varphi} = \frac{\int_0^\pi I(\varphi, q) \left(\frac{3}{2} \cos^2(\varphi) - \frac{1}{2} \right) \sin(\varphi) d\varphi}{\int_0^\pi I(\varphi, q) \sin(\varphi) d\varphi} \quad (5.29)$$

Da der Ausrichtungsparameter, s. Gl. 5.29, über Integrale, deren Grenzen von 0 bis π laufen, bestimmt wird, wird die winkelabhängige Intensität $I(q, \varphi)$ von $0^\circ - 180^\circ$ betrachtet.

Das elektrische Feld wirkt senkrecht zum Röntgenstrahl, s. Abb. 5.2. Damit der Ausrichtungsparameter parallel zum elektrischen Feld bestimmt werden kann, wird der Winkel von $I(q, \varphi)$, s. Abb. 5.4b, so verschoben ($\varphi_{\text{neu}} = \varphi + 270^\circ$, s. Abb. 5.6), dass $I(q, \varphi_{\text{neu}} = 0^\circ)$ und $I(q, \varphi_{\text{neu}} = 180^\circ)$ die parallel zum elektrischen Feld gestreute Intensität darstellen.

Für eine genaue Bestimmung der Orientierung mit Hilfe des Ausrichtungsparameters P muss die detektierte Intensität $I(q, \varphi_{\text{neu}})$ noch um die Intensität der Untergrundstreuung $I(\varphi_{\text{Untergrund}})$ korrigiert werden. Dazu wird die Intensität der Untergrundstreuung in einem q -Bereich, in dem keine Probenstreuung stattfindet, ermittelt und winkelabhängig von $I(q, \varphi_{\text{neu}})$ abgezogen, s. grünes Rechteck in Abb.

5.5.

P ergibt sich somit aus der Division zweier Integrale ($I_{\text{oben}}/I_{\text{unten}}$), s. Gl. 5.29:

$$I_{\text{oben}} = \int_{0^\circ}^{180^\circ} (I(\varphi_{\text{neu}}) - I(\varphi_{\text{Untergrund}})) \cdot \left(\frac{3}{2} \cdot \cos^2(\varphi_{\text{neu}}) - \frac{1}{2} \right) d\varphi_{\text{neu}} \quad (5.30)$$

$$I_{\text{unten}} = \int_{0^\circ}^{180^\circ} (I(\varphi_{\text{neu}}) - I(\varphi_{\text{Untergrund}})) \cdot \sin(\varphi_{\text{neu}}) d\varphi_{\text{neu}} \quad (5.31)$$

Für eine isotrop streuende Probe ist $P = 0$. Liegt eine Streuung parallel zum äußeren elektrischen Feld vor, dann ergibt sich für $P = 1$, während eine anisotrop streuende Probe senkrecht zum elektrischen Feld einen Orientierungsparameter von $P = -0.5$ besitzt, vgl. orientierte Flüssigkristalle in der nematischen Phase in Kap. 4.4.1.

Das Beispiel der hier gezeigten anisotrop streuenden 5CB Probe, s. Abb. 5.6, liefert einen Ausrichtungsparameter von ca. $P = 0.3$.

5.4 Orientierung des Flüssigkristalls 5CB

Der Flüssigkristall 5CB soll als anisotropes Matrixmaterial für Goldnanostäbchen und Graphennanoplättchen fungieren, s. Kap. 4.4. Durch die Orientierung des nematischen Direktors des Flüssigkristalls wird erwartet, dass diese Orientierung dafür sorgt, dass auch die Teilchen, die in dem Flüssigkristall dispergiert sind, sich ausrichten, s. Kap. 5.2 und Kap. 4.5. M. Thomas et al. haben diesen Effekt des Orientierens von Goldnanostäbchen, dispergiert in 5CB, mittels Synchrotron Radiation Röntgenkleinwinkelstreuung (SR-SAXS) beobachten können^[1].

Vor der Zugabe der unterschiedlichen Teilchen wird die feldstärkenabhängige Orientierung des Flüssigkristalls untersucht. Außerdem wird die Streuung des 5CBs bei verschiedenen Temperaturen ohne Feldeinfluss diskutiert.

Wie in Kapitel 4.4 dargestellt, befindet sich das 5CB zwischen $\approx 10^\circ\text{C}$ und $\approx 35^\circ\text{C}$ in der nematischen Phase. Dabei zeigt sich in der gestreuten Intensität ein deutlicher Peak bei $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$, s. Abb. 5.7a, der sich aus der Länge von 5CB Dimeren ergibt^[94]. Bei 35°C nimmt die Intensität des Streupeaks ab und bei 40°C ist sie 20 % geringer, als die Intensität bei 10°C , s. Abb. 5.7b. Der Streupeak bei 40°C ist kaum noch zu erkennen. Das Verschwinden des Peaks bedeutet, dass der Phasenübergang von der nematischen in die isotrope Phase bei diesen Temperaturen stattfindet. Diese Phasenübergangstemperatur stimmt mit der Phasenübergangstemperatur überein, die mittels DSC bestimmt wurde, s. Kap. 4.4. Da sich die Streukurven bei 10°C und 15°C nicht unterscheiden, s. Abb. 5.7a, und sie über dieselbe Intensität verfügen, s. Abb. 5.7b, kann davon ausgegangen werden, dass 5CB auch bei 10°C noch in der nematischen Phase vorlag.

Für jede Temperatur kann der Ausrichtungsparameter P des 5CBs ohne Feldeinfluss aus der Division von Gl. 5.30 und Gl. 5.31 ermittelt werden. Er ist in Abbildung 5.8 dargestellt. Im Rahmen des Fehlers ist der Ausrichtungsparameter von 5CB in der nematischen Phase temperaturunabhängig konstant, s. Abb. 5.8. Auffällig ist, dass der Parameter nicht gleich Null, sondern negativ ist. Das bedeutet, dass das Streubild von 5CB nicht isotrop erscheint. Die Glaskapillare, in die das 5CB eingefüllt wurde, sorgt dafür, dass sich die 5CB Moleküle parallel zur Glaswand ausrichten. Die Glaskapillare befindet sich senkrecht zum Röntgenstrahl in der Röntgenstreuanlage, s. Abb. 5.2. Liegen alle Moleküle (nahezu) parallel zur Glaswand, dann erscheint die Streuung der Dimere vertikal anisotrop im Streubild, s. Streubild bei 0V in Abb. 5.9b. Wird die Temperatur erhöht, findet der Übergang von der nematischen in die isotrope Phase statt und es zeigt sich ein Ausrichtungsparameter von Null, s. Abb. 5.8, sodass alle 5CB Moleküle isotrop verteilt vorliegen.

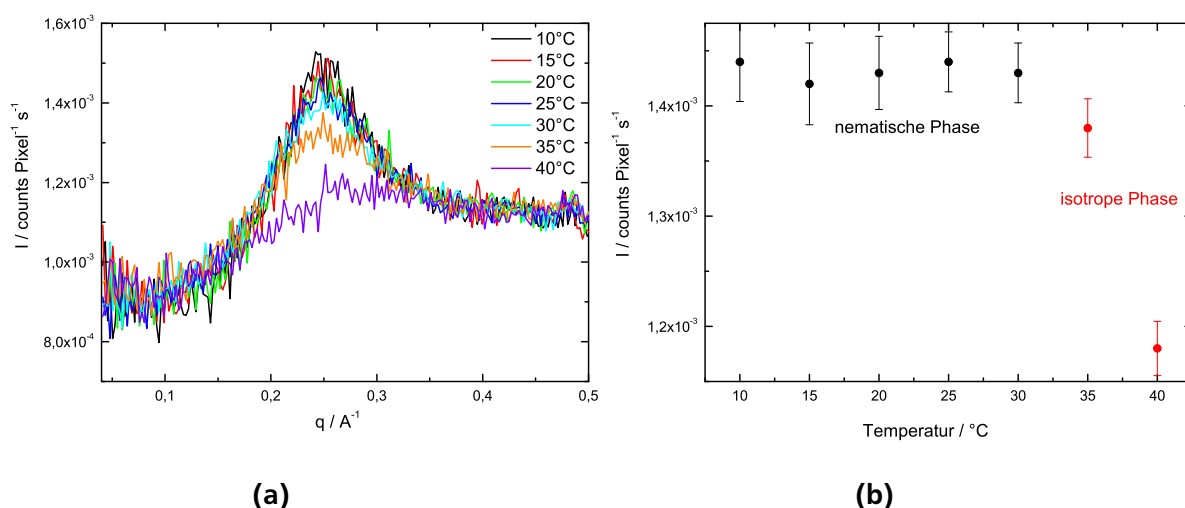


Abbildung 5.7.: (a) q -abhängige Streukurven von 5CB, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen ohne Feldeinfluss.
(b) Gestreute Intensität abhängig von der Temperatur.

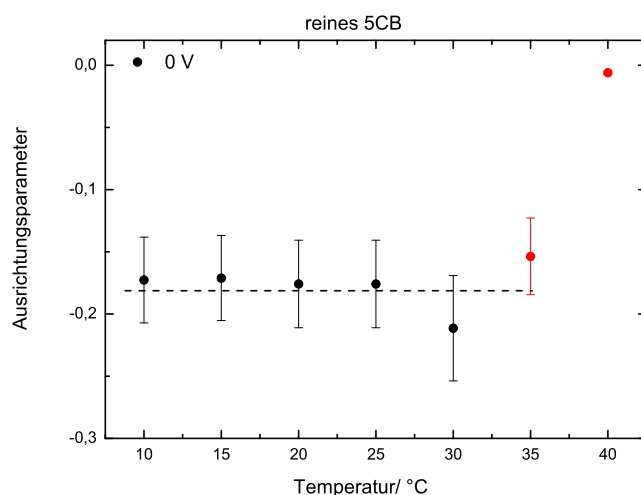


Abbildung 5.8.: Ermittelter Ausrichtungsparameter nach Gl. 5.30 und Gl. 5.31 von 5CB in der nematischen Phase (schwarze Punkte) und in der isotropen Phase (rote Punkte) für verschiedene Temperaturen ohne Feldeinfluss.

Wirkt ein elektrisches Feld auf den Flüssigkristall 5CB in der nematischen Phase, dann verändert sich die Position des Streupeaks nicht signifikant, s. Abb. 5.9b. Ebenso verändert die angelegte Frequenz des Wechselfeldes den Ausrichtungsparameter nicht, s. Abb. 5.9a, sodass alle feldabhängigen Messungen bei einer Frequenz von 30 Hz durchgeführt wurden. In Abbildung 5.9b sind die q -abhängigen Streukurven von 5CB, aufgenommen bei 30 Hz und verschiedenen Spannungen, angelegt an die Kondensatorplatten mit einem Abstand von 2 mm, dargestellt. Die Messungen wurden bei 24 °C in der nematischen Phase von 5CB durchgeführt.

Man kann erkennen, dass die Amplitude des Streupeaks in Abb. 5.9b mit höherer Feldstärke zunimmt, da die Anzahl der orientierten 5CB Dimere feldstärkeabhängig zunimmt. Die Insets in Abb. 5.9b zeigen das Detektorbild der gestreuten Intensitäten ohne Feldeinfluss und bei 300 V. Ohne Feldeinfluss ergibt sich ein anisotropes Streubild, welches einen Ausrichtungsparameter liefert, der vergleichbar zu den

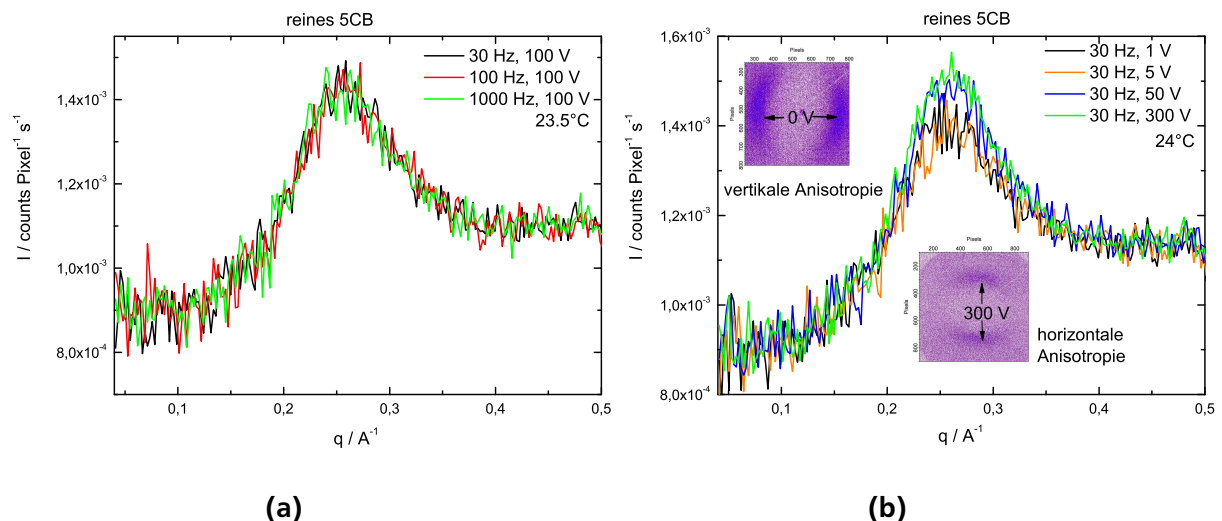


Abbildung 5.9.: (a) q -abhängige Streukurven von 5CB, aufgenommen bei verschiedenen Frequenzen des elektrischen Wechselfeldes und einer Spannung von 100 V.
(b) q -abhängige Streukurven von 5CB, aufgenommen bei verschiedenen Spannungen und einer Frequenz von 30 Hz; Insets: Detektorbilder bei 0 V und 300 V.

Orientierungsparametern in Abb. 5.8, aufgenommen ohne Feldeinfluss, ist. Bei 150 V/mm zeigt sich ein anisotropes Streubild, s. Inset in Abb. 5.9b und Abb. 5.4b. Die horizontale Anisotropie im Streubild ergibt sich daraus, dass die 5CB Moleküle nicht mehr parallel zur Glaskapillarwand ausgerichtet sind, sondern senkrecht zu dieser bzw. parallel zum angelegten elektrischen Feld.

Die winkelabhängigen Streukurven von 5CB in dem q -Bereich von $0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ohne Feldeinfluss und bei 300 V/2 mm sind in Abb. 5.10a dargestellt. Zur besseren Beschreibung der aufgenommenen Daten werden die winkelabhängigen Streukurven von $0 - 180^\circ$ mit einer Kosinusfunktion beschrieben, s. Abb. 5.10a:

$$I = K \cdot \cos^2(\varphi) + C \quad (5.32)$$

Anhand der einzelnen Maximapositionen in den spannungsabhängigen Kosinusfunktionen, s. Gl. 5.32, wird deutlich, dass sich die Orientierung des 5CBs um 90° zwischen 5 V und 50 V dreht, s. Abb. 5.10b. Die größte Amplitudendifferenz zwischen Maxima und Minima in Abbildung 5.10b tritt bei 300 V/2 mm auf, sodass bei dieser Feldstärke die anisotrope Streuung der 5CB Moleküle am stärksten ausgebildet ist. Die nach Gleichung 5.30 und Gl. 5.31 berechneten Ausrichtungparameter P abhängig von der angelegten Feldstärke sind in Abb. 5.11 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Ausrichtungparameter abhängig von der angelegten Feldstärke einen immer höheren Wert annimmt und bei hohen Feldern einen maximalen Wert von ≈ 0.33 erreicht, s. Abb. 5.11. Der feldstärkenabhängige Verlauf des Ausrichtungparameters lässt sich mit folgendem Modell beschreiben, s. Abb. 5.11:

$$P(E^2) = A \cdot (1 - \exp(-E^2 \cdot F)) + C \quad (5.33)$$

A ist die Amplitude und C gibt den Minimalwert von P an. F beschreibt die feldstärkenabhängige Orientierung.

Bei einer idealen Orientierung des 5CBs müsste der maximale Wert des Ausrichtungparameters bei 1 liegen, da sich der Flüssigkristall bzw. sein Direktor parallel zum angelegten Feld ausrichtet. Der hier erreichte Wert weicht stark von dem idealen Wert ab. Dennoch lässt sich ein Orientieren der 5CB Moleküle aufgrund der angelegten Feldstärke im Vergleich zu Messungen ohne Feldeinfluss deutlich sichtbar machen, s. Abb. 5.10a.

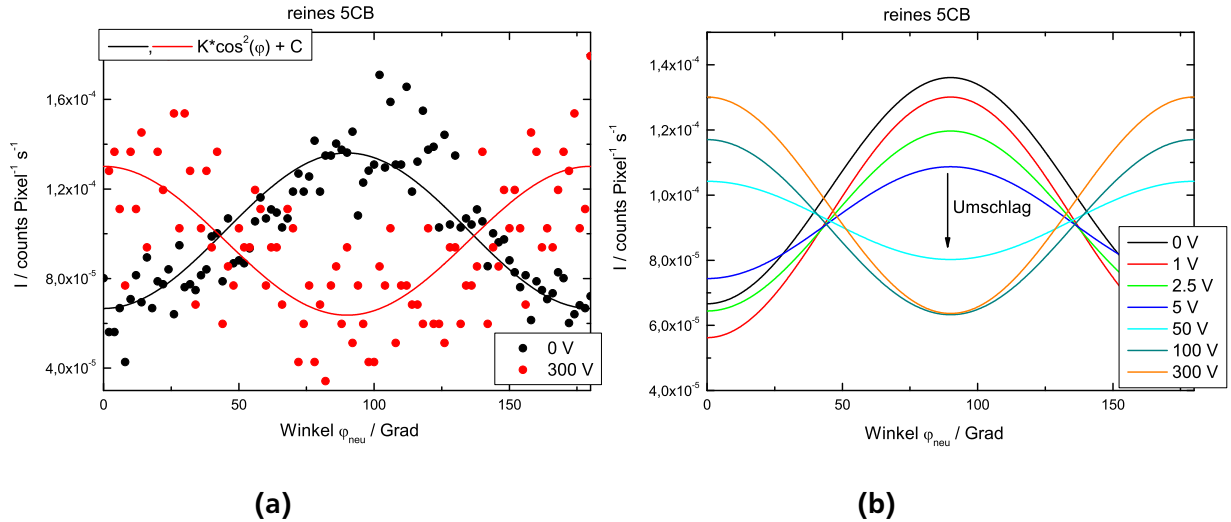


Abbildung 5.10.: (a) Winkelabhängige Streukurven von 5CB bei 0V und 300V in einem q -Bereich von $0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$; zur besseren Darstellung wurde an die aufgenommenen Daten eine Kosinusfunktion, s. Gl. 5.32, angepasst. (b) Angepasste Kosinusfunktionen, s. Gl. 5.32, bei verschiedenen Spannungen (Winkel- und q -Bereich wie in Bild (a)).

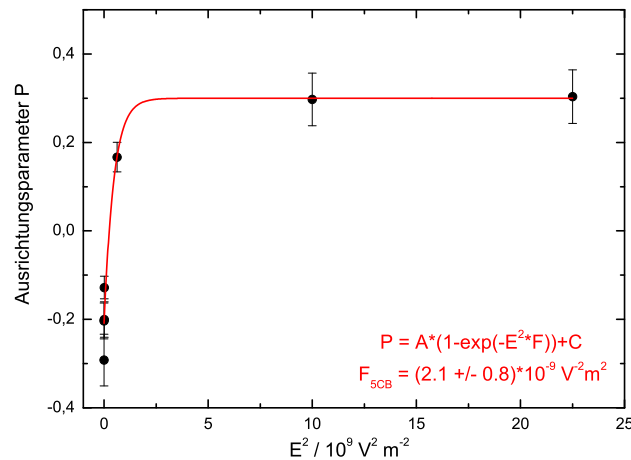


Abbildung 5.11.: Feldstärkenabhängige Ausrichtungparameter (inklusive Fehler) von 5CB in der nematischen Phase. Die rote Linie resultiert aus einem Fitmodell zur Beschreibung der Feldstärkenabhängigkeit, s. Gl. 5.33.

Nach Abschalten des elektrischen Feldes, „schaltet“ sich die Orientierung des 5CBs zurück in ihre ursprüngliche Ausrichtung, sodass der feldstärkenabhängige Orientierungsprozess reversibel ist. Der maximale Wert des Ordnungsparameters von 1 wird nicht erreicht, s. Abb. 5.11. Dies könnte daran liegen, dass die verwendete Feldstärke für ein komplettes Orientieren des Flüssigkristalls zu gering war. Da sich der Ausrichtungparameter bei 100V und 300V nicht mehr ändert, widerspricht dieser Effekt allerdings dieser These. Zusätzlich muss berücksichtigt werden, dass es sich bei dem Ordnungsparameter, der in die Berechnung des Ausrichtungsparmeters einfließt, s. Gl. 5.29, um einen statistischen Mittelwert entlang einer Vorzugsrichtung im Flüssigkristall in der nematischen Phase handelt. Bei Flüs-

sigkristallen ist der Ordnungsparameter nie 1, sondern variiert zwischen 0.4 und 0.8^[97,120].

Arbeiten von Sanchez-Castillo et al. und Buka et al. zeigen für 5CB bzw. 8CB in der nematischen Phase ebenfalls einen Ausrichtungsparameter zwischen 0.33 – 0.41^[39,121].

Die *Freédericksz*-Spannung $V_{c,b}$ ^[41], ab der eine Orientierung des Direktors in 5CB vorliegt, kann mittels Gleichung 4.22 berechnet werden. Die elastischen Konstanten K_{ii} und $\Delta\epsilon$ von 5CB wurden aus den Arbeiten von Lee. et al. entnommen^[122,123]. Der Plattenabstand beträgt 2 mm, sodass die berechnete *Freédericksz*-Spannung bei $V_{c,b} = 2$ V und einer Feldstärke von $E_{c,b} = 1025$ V/m liegt. Die berechnete Spannung $V_{c,b}$ liegt in derselben Größenordnung wie die durch Khatua et al. berechnete Spannung für den *Freédericksz*-Übergang von 5CB^[124].

Die Feldstärke, ab der eine Orientierung der 5CB Moleküle durch das elektrische Feld in dieser Arbeit mittels SAXS-Messungen beobachtet werden kann, s. Abb. 5.11, liegt bei $E_c \approx 30000$ V/m und ist somit deutlich höher als die erwartete, minimale Feldstärke $E_{c,b}$, s. Gl. 4.22.

Der Grund dafür könnte darin liegen, dass die *Freédericksz*-Spannung für einen Flüssigkristall, welcher sich direkt zwischen zwei idealgeformten Kondensatorplatten befindet, ermittelt wurde. Für die feldstärkenabhängigen Röntgenkleinwinkelstreuungen befindet sich der Flüssigkristall in einer Glaskapillare, welche zwischen zwei Kondensatorplatten eingebracht wird, s. Abb. 5.1, sodass kein direkter Kontakt zwischen den Elektroden und dem 5CB besteht und das Glas als Dielektrikum die *Freédericksz*-Spannung beeinflusst. Somit scheint eine höhere Schaltspannung für eine mögliche Orientierung des 5CBs notwendig zu sein.

Hamasuna et al. haben in ihrer Arbeit die Schaltspannung von 5CB unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes innerhalb eines zu diesem Feld orthogonalen magnetischen Feldes mittels NMR-Spektroskopie untersucht und festgestellt, dass diese (ca. 135 V) ebenfalls deutlich über der theoretisch berechneten *Freédericksz*-Spannung liegt^[125].

5.5 Orientierung von Goldnanostäbchen

Goldnanostäbchen verfügen im Gegensatz zu nicht metallhaltigen Probensystemen über eine gute elektrische Leitfähigkeit, s. Kap. 2. Das Drehmoment, welches auf die Goldnanostäbchen in einem elektrischen Feld wirkt, hängt von der Größe der Depolarisationsfaktoren und der Differenz der verschiedenen dielektrischen Konstanten ab, s. Gl. 5.19 und Kap. 2.

In diesem Kapitel werden feldstärkenabhängige Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in verschiedenen organischen Lösungsmitteln und dispergiert im Flüssigkristall 5CB, vorgestellt, um den Effekt des Aspektverhältnisses und den Effekt der dielektrischen Konstanten auf den Orientierungsprozess der Stäbchen bei unterschiedlichen Feldstärken nachzuvollziehen.

Zur Längen- und Breitenbestimmung der Stäbchen werden diese mittels SAXS ohne Feldeinfluss untersucht und mit den Längen und Breiten, ermittelt aus TEM-Messungen, s. Kap. 4.2.2, verglichen.

In den Abbildungen 5.12a - Abb. 5.13 sind drei theoretische Streubeispiele von Goldpartikeln mit verschiedenen Formfaktoren, s. Kap. 3.1.1, dargestellt.

Im Limit großer q existiert das sogenannte *Porod*-Gesetz^[44,45]. In diesem q -Bereich ist die detektierte Intensität sensitiv auf die Oberflächeneigenschaften der Partikel^[45].

$$I(q)_{q \rightarrow \infty} \approx q^{-4} \quad (5.34)$$

Dieses Gesetz beschreibt die q -abhängige Streuung eines (idealen) zwei-Phasensystems, welches beispielsweise aus Kugeln, suspendiert in einer Matrix, vorliegt.

Im Grenzfall kleiner q kann die detektierte Intensität mittels *Guiniergesetz* beschrieben werden^[44,45]:

$$I(q)_{q \rightarrow 0} \approx \exp\left(\frac{-R_G q^2}{3}\right) \quad (5.35)$$

R_G bezeichnet den Trägheitsradius der Teilchen.

Die q -abhängige Streuung von Goldnanokugeln, suspendiert in Wasser, s. Gl. 3.10 und Gl. 3.11, ist in Abb. 5.12a aufgezeigt. Es zeigt sich, dass die Intensität $I(q)$ proportional zu $\approx q^{-4}$ ist^[44,45].

Goldnanostäbchen mit einer Länge und einem Radius von 40 nm und 5 nm zeigen die in Abb. 5.12b dargestellte Streuung, s. Gl. 3.12 und Gl. 3.13. Für $q_R \geq \pi/R$ gilt $I(q) \approx q^{-4}$ ^[44,45]. Die Intensität von Zylindern mit $L \gg R$ ist proportional zu $\approx q^{-1}$ für den streuvektorabhängigen Bereich $q_L \geq 2\pi/L$, s. Abb. 5.12b^[44,45].

Verfügen „Stäbchen“ über einen Radius, der viel größer als die Länge ist ($R \gg L$), werden die „Stäbchen“ als Plättchen bezeichnet. Ihre Streuung ist in Abb. 5.13 aufgezeigt. Für $q_L \geq 2\pi/L$ gilt $I(q) \approx q^{-4}$, während die Intensität für $q_R \leq \pi/R$ abhängig ist von $I(q) \approx q^{-2}$, s. Abb. 5.13^[44,45].

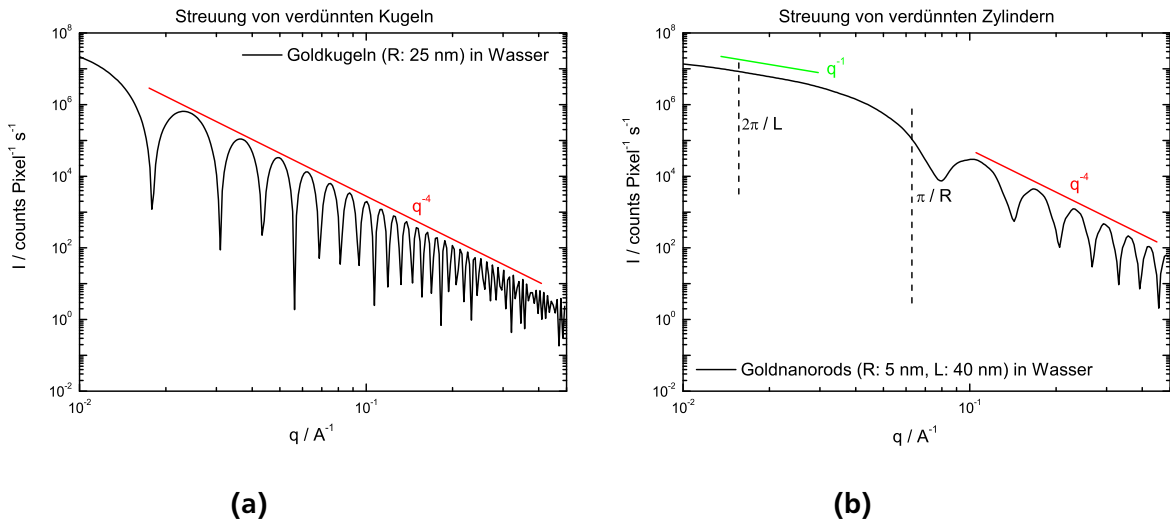


Abbildung 5.12.: Theoretische Streukurven von Goldnanopartikeln, suspendiert in Wasser^[44,45];

(a) Goldnanokugeln mit einem Radius von 25 nm, s. Gl. 3.10 und Gl. 3.11.

(b) Goldnanozylinder ($L = 40$ nm; $R = 5$ nm), s. Gl. 3.12 und Gl. 3.13.

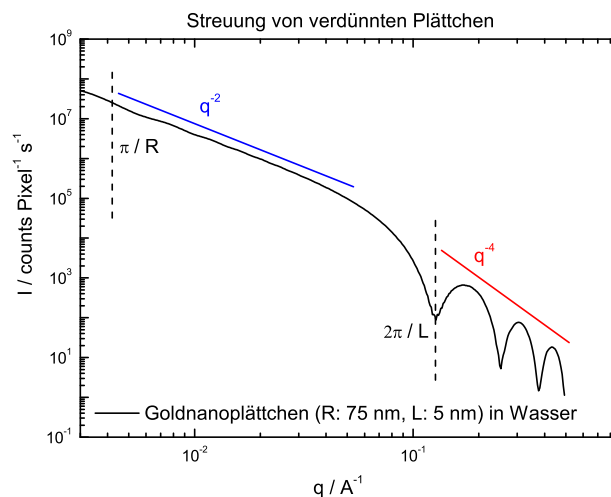


Abbildung 5.13.: Theoretische Streukurve von Goldnanoplättchen^[44,45] ($L = 5$ nm; $R = 75$ nm), s. Gl. 3.12 und Gl. 3.13.

Die gemessenen Intensitäten von Goldstäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS in THF („Probe 3“, s. Tab. 4.4 und Abb. 4.27a), aufgenommen am langen (ausgefüllte Kreise) und kurzen Aufbau (Kreise) der Röntgenanlage, s. Kap. 3.1.3, gemessen ohne Feldeinfluss, sind in Abb. 5.14a dargestellt. Es zeigt sich, dass die aufgenommenen Intensitäten in dem q -Bereich, der mit beiden Aufbauten untersucht werden kann, deckungsgleich sind, s. Abb. 5.14a. In Abb. 5.14a ist zudem angegeben, in welchen q -Bereich die

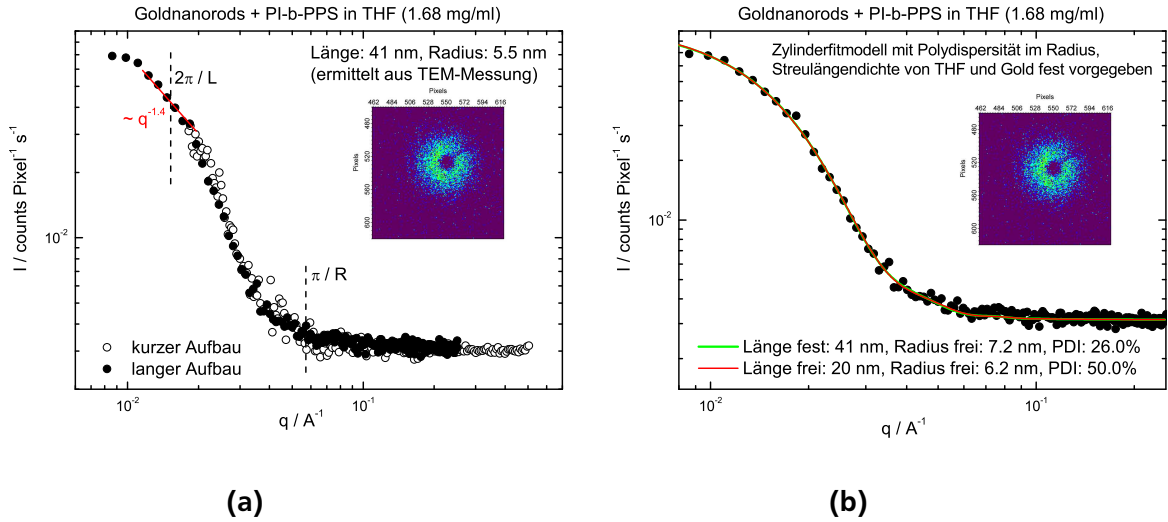


Abbildung 5.14.: Gestreute Intensität aufgetragen gegen q von Goldnanostäbchen mit PI-b-PPS Schale („Probe 3“, s. Tab. 4.4) in THF;

(a) aufgenommen am langen und kurzen Aufbau der Röntgenanlage, s. Kap. 3.1.3. Bei $q_L \approx 2\pi/L$, s. Gl. 5.36, ergibt sich eine Intensitäts- q -Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-1.4}$, vgl. Abb. 5.12b.

(b) die grüne Kurve resultiert aus dem Fitmodell zur Beschreibung von Zylindern mit einer Polydispersität im Radius nach Gl. 3.16; die Länge wird aus den TEM-Messungen übernommen, s. Abb. 5.14a und Tab. 4.4. Die rote Kurve resultiert aus dem Zylinderfitmodell nach Gl. 3.16 mit den freien Parametern Radius und Länge der Zylinder.

Länge und Breite der Goldnanostäbchen den Abfall der gestreuten Intensität beeinflusst, da folgender Zusammenhang gilt, s. Abb. 5.12b und Abb. 5.13:

$$\frac{2\pi}{L} = q_L \quad (5.36)$$

$$\frac{\pi}{R} = q_R \quad (5.37)$$

Bei $q_L \approx 2\pi/L$, s. Gl. 5.36, ergibt sich eine Intensitäts- q -Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-1.4}$, s. Abb. 5.14a. Im Vergleich zu den theoretischen Streukurven von Goldnanostäbchen, s. Abb. 5.12b, liegt die Intensitätsabhängigkeit von $\approx q^{-1.4}$ in derselben Größenordnung wie theoretisch erwartet^[44] ($I(q) \approx q^{-1}$), s. Abb. 5.12b. Somit kann, verglichen zu den Ergebnissen aus den TEM-Messungen, s. Abb. 4.27a, bestätigt werden, dass „Probe 3“ aus Goldnanostäbchen besteht. Die Abweichung von $\approx q^{-1}$ könnte durch die Polydispersität der Stäbchen und durch das Vorhandensein von Kugeln in der „Probe 3“, s. Kap. 4.2.2 und Abb. 4.27a, erklärt werden.

Die isotrope Streuung der Goldnanostäbchen + PI-b-PPS („Probe 3“) kann direkt anhand des Detektorbildes, s. Abb. 5.14a und Abb. 5.14b, erkannt werden. Da das Diblock Copolymer PI-b-PPS keinen so großen Elektronendichtekontrast zum THF aufweist wie Gold zum THF, wird die dünne Schale aus PI-b-PPS nicht explizit in dem Modell zur Beschreibung der Zylinderform, s. Gl. 3.16, berücksichtigt. Die Schale fließt durch die Polydispersität des Stäbchenradius dennoch in die Auswertung der gewonnenen

Daten ein. In das Zylindermodell nach Gl. 3.16 wurden die Streulängendichten von Gold und dem Lösungsmittel THF als feste Parameter eingearbeitet, s. Abb. 5.14b.

Zur Beschreibung der in Abb. 5.14b dargestellten q -abhängigen Intensitäten wurde die Länge, ermittelt aus den TEM-Messungen, s. Tab. 4.4, als fester Parameter in dem Fitmodell nach Gl. 3.16 vorgegeben (grüne Kurve). Wird die Länge in dem Modell nicht vorgegeben, ergibt sich die rote Kurve in Abb. 5.14b. Es zeigt sich, dass beide Kurven deckungsgleich sind.

Da aufgrund der in der „Probe 3“ vorhandenen Kugeln eine genaue Bestimmung der Länge und Breite der Goldnanostäbchen mittels SAXS-Messungen erschwert wird, wird die Beschreibung der Intensitäten mit dem Zylinderfitmodell nach Gl. 3.16, welches die Länge, ermittelt aus den TEM-Messungen, als festen Parameter enthält, bevorzugt, s. grüne Kurve in Abb. 5.14b. Die Polydispersität in der Breite der Goldnanostäbchen von „Probe 3“ und die ermittelte Breite der Stäbchen (grüne Kurve in Abb. 5.14b) sind in Tabelle 5.2 aufgeführt.

Da die Länge der verschiedenen Goldnanostäbchen als fester Parameter in das Modell zur Beschreibung der Zylinderform einfließt, kann im Weiteren darauf verzichtet werden, die verschiedenen Goldnanostäbchensuspensionen mit dem langen Aufbau der Röntgenanlage zu untersuchen. Stattdessen werden die Messungen an dem kurzen Aufbau der Anlage durchgeführt, da die Stäbchen nicht nur in den Suspensionen, sondern auch dispergiert in dem Flüssigkristall 5CB ohne und mit Feldeinfluss untersucht werden. Der Peak der 5CB Dimere tritt jedoch bei $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ auf, s. z.B. Abb. 5.9a, sodass dieser Peak in der Goldnanostäbchen-5CB-Dispersion nur mit Messungen an dem kurzen Aufbau untersucht werden kann, s. Kap. 3.1.3.

Die gestreuten Intensitäten der Goldnanostäbchen ohne Schale („Probe 1“, s. Abb. 4.26a, und „Probe 4“, s. Abb. 4.27b), suspendiert in Wasser, gemessen ohne Feldeinfluss, sind in Abb. 5.15a und Abb. 5.15b dargestellt.

Die Stäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“ und „Probe 4“) zeigen analog zu den Stäbchen, suspendiert in THF („Probe 3“), s. Abb. 5.14a, ein isotropes Detektorbild, s. Abb. 5.15a und Abb. 5.15b. An die

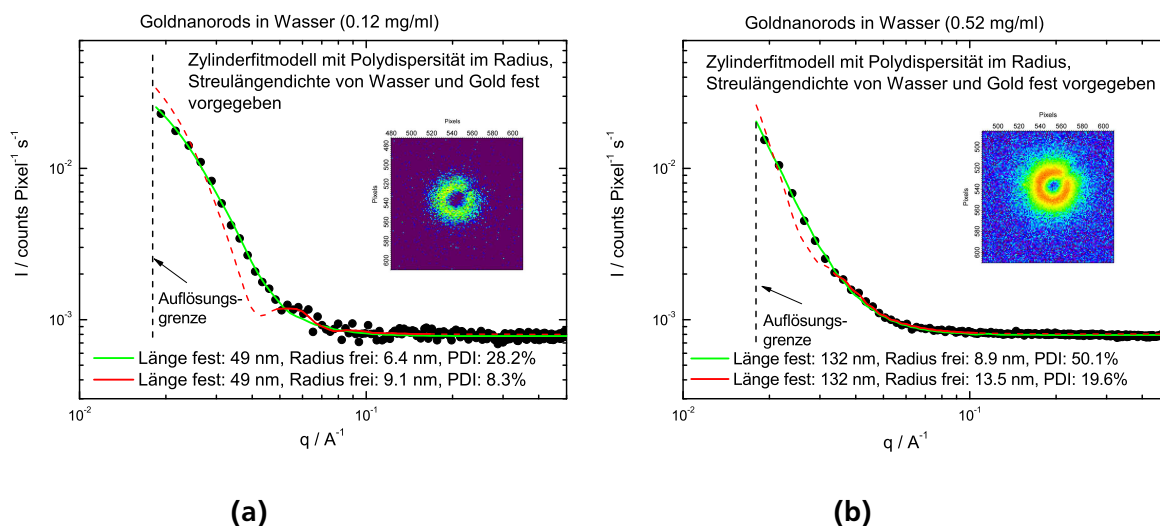


Abbildung 5.15.: Gestreute Intensität aufgetragen gegen q von Goldnanostäbchen in Wasser; die grüne Kurve resultiert aus dem Zylinderfitmodell mit einer Polydispersität im Radius nach Gl. 3.16, die Länge wird aus TEM-Messungen übernommen, s. Tab. 4.4; die rote Kurve wurde in dem q -Bereich an die Daten angepasst, in welchem die q -abhängige Intensität eine kleine „Schulter“ zeigt; die Auflösungsgrenze beim kurzen Röntgenaufbau liegt bei 0.018 \AA^{-1} ,

(a) gemessene Probe 1.

(b) gemessene Probe 4.

gestreuten Intensitäten aus Abb. 5.15a und Abb. 5.15b wurde das Modell zur Beschreibung der Zylinderform nach Gl. 3.16 angepasst. Die Streulängendichten von Wasser und Gold wurden als feste Parameter in das Modell eingegeben.

Bei der Anpassung des Zylindermodells an die Intensitäten wurde der verwendete q -Bereich variiert (grüne und rote Kurve in Abb. 5.15a und Abb. 5.15b). Wird das Zylindermodell nach Gl. 3.16 lediglich an die streuvektorabhängige Intensität in dem q -Bereich angepasst, in dem sich eine kleine „Schulter“ in der gestreuten Intensität ausbildet, ergibt sich die rote Kurve in Abb. 5.15a und Abb. 5.15b.

Da Kugeln in den vorhandenen Goldnanostäbchensuspensionen die detektierte Intensität bei kleinen q beeinflussen können und sich möglicherweise einzelne Zylinderaggregate in den Suspensionen gebildet haben, die ebenfalls die Streuung bei kleinen q beeinflussen, wird davon ausgegangen, dass die ermittelten Parameter (Polydispersität und Breite der Stäbchen) aus dem Zylindermodell (rote Kurven) die in der „Probe 1“ und „Probe 4“ vorhandenen Goldnanostäbchen besser beschreiben, s. Abb. 5.15a und Abb. 5.15b. Die ermittelten Breiten der Goldnanostäbchen („Probe 1“, „Probe 3“ und „Probe 4“) aus Abb. 5.14b, Abb. 5.15a und Abb. 5.15b sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Auffällig ist, dass die Polydispersität

Probe	Länge/ nm (aus TEM)	Breite/ nm (SAXS)	PDI / %	Aspektverhältnis
Probe 1	49	18.2	8.3	2.7
Probe 3	41	14.2	26.0	2.9
Probe 4	132	27.0	19.6	6.7

Tabelle 5.2.: Länge und Breite der Goldnanorods; an die gemessenen Daten wurde das Zylindermodell ohne Schale mit Polydispersität im Radius, s. Gl. 3.16, angepasst; die Länge ergibt sich aus den Ergebnissen der TEM-Messungen, s. Tab. 4.4.

von „Probe 4“, s. Abb. 5.15b, mit $\approx 20\%$ und „Probe 3“, s. Abb. 5.14b, mit 26% deutlich höher ist als die Polydispersität von „Probe 1“, s. Abb. 5.15a, mit $\approx 8\%$, s. Tab. 5.2. Wird allerdings die Beschreibung der aufgenommenen Intensitäten mit dem Zylindermodell nach Gl. 3.16 in dem q -Bereich von $0.018 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$, grüne Kurve in Abb. 5.15a, berücksichtigt, liegt die Polydispersität von „Probe 1“ bei $\approx 28\%$.

Bei den Stäbchen in „Probe 4“ handelt es sich um die längsten Goldstäbchenzylinder, die untersucht wurden. Bereits im TEM-Bild kann eine deutliche Variation der Zylindergrößen erkannt werden, s. Abb. 4.27b. Der Volumenanteil von Kugeln in der Stäbchensuspension ist in „Probe 3“ besonders hoch, s. Kap. 4.2.2 und Abb. 4.27a, sodass dies für eine Erhöhung der Polydispersität sorgt. Anhand des TEM-Bildes von „Probe 1“, s. Abb. 4.26a, kann erkannt werden, dass es sich bei diesen Goldnanostäbchen eher um etwas unförmige Quader handelt, sodass die Polydispersität von $\approx 28\%$ realistisch erscheint, wenn die streuvektorabhängige Intensität im gesamten q -Bereich mit Hilfe des Zylindermodells beschrieben wird, grüne Kurve s. Abb. 5.15a.

Da „Probe 3“ über eine nicht signifikant höhere Polydispersität im Vergleich zu „Probe 4“ verfügt, s. Tab. 5.2, kann davon ausgegangen werden, dass die Goldnanostäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS, suspendiert in THF („Probe 3“), in der Suspension nicht mehr Aggregate ausbilden, als die Stäbchen, umgeben von CTAB, suspendiert in Wasser („Probe 1“ und „Probe 4“).

Insgesamt zeigt sich, dass die ermittelten Breiten der Stäbchen, die mittels TEM- und SAXS-Messungen gewonnen wurden, gut übereinstimmen, s. Tab. 4.4 und Tab. 5.2.

Goldnanostäbchen dispergiert im Flüssigkristall 5CB:

Zusätzlich zu den Suspensionen von Goldnanostäbchen in organischen Lösungsmitteln wurden Goldstäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol („Probe 5“, s. Abb. 4.28) in dem Flüssigkristall 5CB dispergiert, s. Kap. 4.2.1. Die Stäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol („Probe 5“) verfügen über eine kürzere Länge als die anderen Goldnanostäbchen („Probe 1“, „Probe 3“, „Probe 4“), s. Tab. 5.2 und Tab. 4.4. Anhand von TEM-Messungen wurde die Länge der Stäbchen $L = 21 \text{ nm}$ ermittelt, s. Abb. 4.28 und Tab. 4.4. Durch diese kurze Länge ist es möglich, sowohl die Breite wie auch die Länge der Zylinder mit Hilfe

des Fitmodells aus Gl. 3.16 zur Beschreibung der streuvektorabhängigen Intensitäten, gewonnen mittels SAXS-Messungen, zu ermitteln, s. Abb. 5.16a und Abb. 5.16b. Wie für Zylinder erwartet, s. Abb. 5.12b,

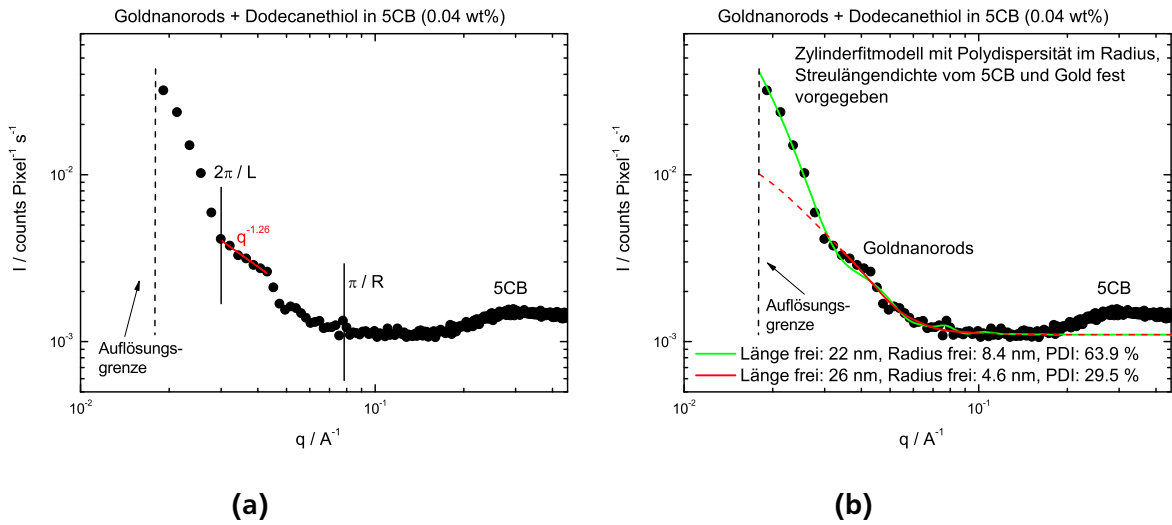


Abbildung 5.16.: q -abhängige Intensitätsstreucurve von Goldnanostäbchen + Dodecanethiol, dispergiert in 5CB („Probe 5“, 0.04 wt%);
 (a) bei $q_L \approx 2\pi/L$, s. Gl. 5.36, ergibt sich eine Intensitäts- q -Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-1.3}$, vgl. Abb. 5.12b.
 (b) die rote Kurve resultiert aus dem Zylinderfitmodell mit einer Polydispersität im Radius nach Gl. 3.16, Länge und Breite werden durch das Modell bestimmt.

liegt die Steigung von $I(q)$ bei $\approx q^{-1.3}$, wenn $q_L \approx \frac{2\pi}{L}$ ist, s. Abb. 5.16a.

Die gestreute Intensitätskurve der Goldnanostäbchen, dispergiert in 5CB, mit einer Konzentration von 0.04 wt % ohne Feldeinfluss ist in Abb. 5.16b inklusive des Modells zur Beschreibung der Partikelform, s. Gl. 3.16, (rote und grüne Kurve) dargestellt. Bei großen Streuvektoren ($q \approx 0.25 \text{ \AA}^{-1}$) kann die Streuung der Dimerlänge im Flüssigkristall 5CB erkannt werden, vgl. Abb. 5.9b. Bei kleinen Werten von q zeigt sich die Streuung der Goldnanostäbchen.

Die rote Kurve in Abb. 5.16b beschreibt mit dem Fitmodell aus Gl. 3.16 die aufgenommenen Intensitäten in dem q -Bereich, in dem eine kleine „Schulter“ sichtbar ist. Im Vergleich zu den Parametern, die sich aus dem Fitmodell ergeben, welches die streuvektorabhängigen Intensitäten in dem q -Bereich von $0.018\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ beschreibt, grüne Kurve in Abb. 5.16b, liegt der ermittelte Radius der Goldnanostäbchen, der sich aus der roten Fitkurve in Abb. 5.16b ergibt, bei $R = 4.6 \text{ nm}$. Die daraus resultierende Breite der Zylinder von $\approx 9 \text{ nm}$ stimmt sehr gut mit der Breite überein, die mittels TEM-Messungen ermittelt wurde, s. Tab. 4.4.

Die Polydispersität der Zylinder, ermittelt aus der roten Fitkurve in Abb. 5.16b, liegt bei $\approx 30\%$ und damit in derselben Größenordnung wie die Polydispersitäten der verschiedenen Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser und THF, s. Tab. 5.2.

Somit erscheint eine Beschreibung der aufgenommenen Daten mit dem Fitmodell aus Gl. 3.16 in dem q -Bereich der „Schulter“ als sinnvoll, s. rote Kurve in Abb. 5.16b. Bei kleineren Werten von q könnte die detektierte Intensität durch in der Dispersion vorhandene Aggregate vorgegeben werden. Diese können durch den Herstellungsprozess der Goldnanostäbchen-5CB-Dispersion entstanden sein, da für die Herstellung der Dispersion die Goldnanostäbchen „getrocknet“ werden, bevor sie in dem Flüssigkristall dispergiert werden^[1].

In Tabelle 5.3 sind die ermittelte Breite, Länge und die Polydispersität von „Probe 5“ aufgeführt. Es zeigt sich, dass sowohl die mit Hilfe des Fitmodells aus Gl. 3.16 ermittelte Breite wie auch die Länge der Zylinder mit den Größen, ermittelt aus den TEM-Messungen, übereinstimmt, s. Tab. 4.4 und Tab. 5.3.

Probe	Länge/ nm (SAXS)	Breite/ nm (SAXS)	PDI / %	Aspektverhältnis
Probe 5	26	9.2	29.5	2.8

Tabelle 5.3.: Länge und Breite der Goldnanorods („Probe 5“); an die gemessenen Daten wurde das Zylindermodell ohne Schale mit Polydispersität im Radius, s. Gl. 3.16, angepasst, s. Abb. 5.16b.

5.5.1 Orientierung von Goldnanostäbchen unter Feldeinfluss

In den Abbildungen 5.17a, Abb. 5.17b und Abb. 5.18a sind drei Beispiele von gemessenen Intensitäten unterschiedlicher Goldnanostäbchen in verschiedenen Lösungsmitteln abhängig von q , gemessen bei verschiedenen Feldstärken und Frequenzen des Wechselfeldes dargestellt. Der Abstand der Kondensatorplatten im Probenhalter beträgt 2 mm, s. Abb. 5.1.

Es zeigt sich, dass keine Änderung der Intensitätsstreukurven abhängig vom Streuvektor bei verschiedenen Frequenzen und Spannungen festgestellt werden kann. Zusätzlich sind alle Detektorbilder identisch

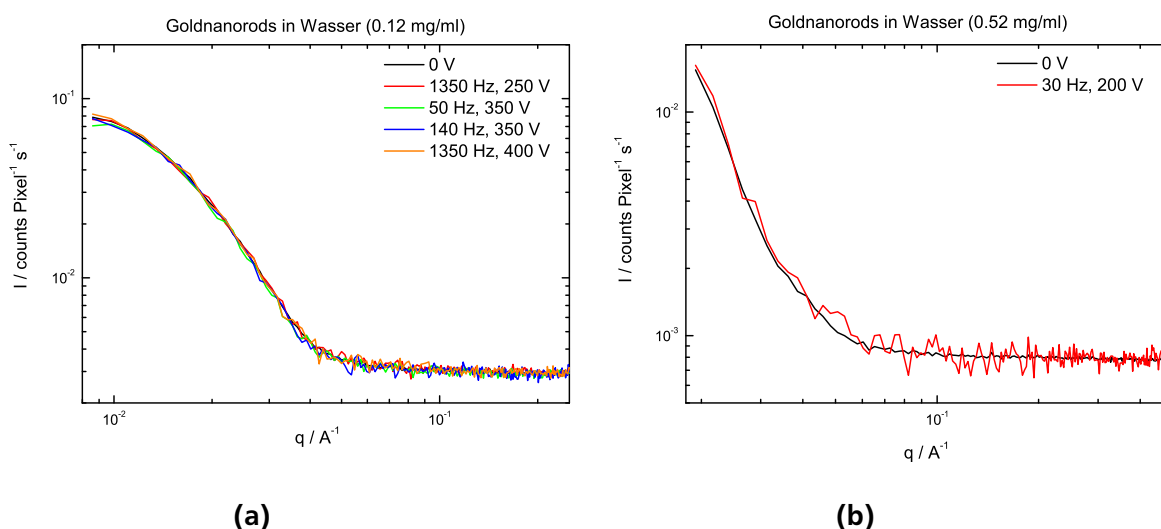


Abbildung 5.17.: Gestreute Intensitäten abhängig von q bei verschiedenen Frequenzen des Wechselfeldes und verschiedenen Feldstärken von Goldnanostäbchen
 (a) in Wasser („Probe 1“, Aspektverhältnis: 2.7, s. Tab. 5.2).
 (b) in Wasser („Probe 4“, Aspektverhältnis: 6.7, s. Tab. 5.2). Aufgrund der geringeren Messzeit zeigt sich bei der feldstärkenabhängigen Messung ein höheres Rauschen der Intensität im Vergleich zu der Messung ohne Feldeinfluss.

zu den dargestellten Detektorbildern der Goldnanostäbchen ohne Feldeinfluss, s. Abb. 5.14a - Abb. 5.16b. Unabhängig von dem wirkenden Feld auf die Proben streuen diese immer isotrop. Dieser Effekt ist auch in den winkelabhängigen Intensitäten in einem definierten q -Bereich von $q : 0.018 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ der Goldstäbchen + PI-b-PPS in THF sichtbar, s. Abb. 5.18b. Die Kurven mit und ohne Feldeinfluss sind alle gleichermaßen isotrop. Dies deutet bereits darauf hin, dass sich die Goldstäbchen in den Suspensionen nicht mit der in dieser Arbeit verwendeten, maximalen Feldstärke von 200 V/mm, s. Kap. 5.1, ausrichten lassen.

Eine Berechnung des Ausrichtungsparameters P abhängig von der angelegten Feldstärke erfolgt aus der Division der zwei Integrale $I_{\text{oben}}/I_{\text{unten}}$, s. Gl. 5.30 und Gl. 5.31. In Abbildung 5.19a und Abb. 5.19b sind beispielhaft die diskreten Werte von I_{oben} und I_{unten} winkelabhängig von Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 4“), gemessen ohne Feldeinfluss und bei einer Feldstärke von 100 V/mm und einer Frequenz des Wechselfeldes von 30 Hz dargestellt. Es zeigt sich, dass die Werte der Integrale ohne und

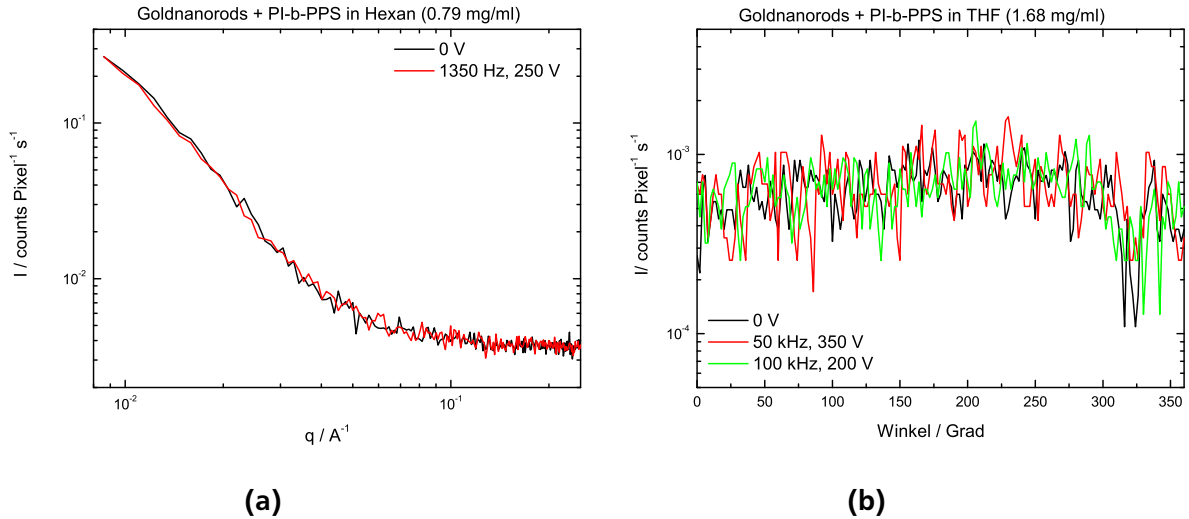


Abbildung 5.18.: (a) Gestreute Intensitäten abhängig von q bei verschiedenen Frequenzen des Wechselfeldes und verschiedenen Feldstärken von Goldnanostäbchen + PI-b-PPS in Hexan („Probe 3“, Aspektverhältnis: 2.9, s. Tab. 5.2). (b) Winkelabhängige Intensitäten bei einem definierten q -Bereich von Goldnanostäbchen in THF bei verschiedenen Feldstärken und Frequenzen („Probe 3“).

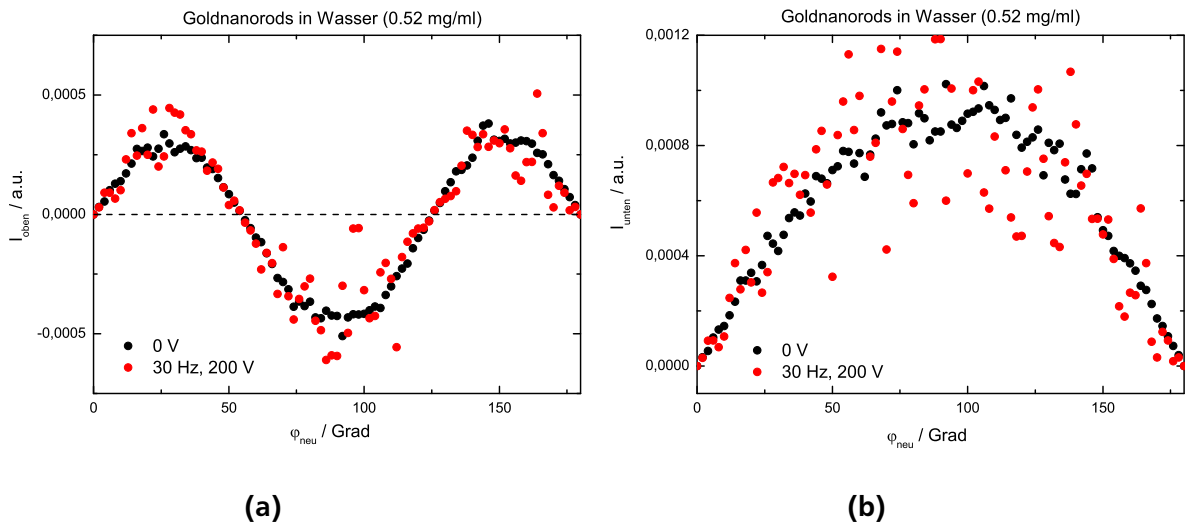


Abbildung 5.19.: (a) Vergleich der diskreten Werte von I_{oben} der Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 4“, s. Tab. 5.2), aufgetragen gegen den Winkel mit und ohne Feldeinfluss. (b) Vergleich der diskreten Werte von I_{unten} bei 0 V und 200 V.

mit Feldeinfluss identisch sind. Für den Ausrichtungparameter P ergibt sich nach Gl. 5.30 und Gl. 5.31 bei beiden Messungen (ohne und mit Feldeinfluss) ein Wert von 0, s. Abb. 5.20.

Die ermittelten Ausrichtungparameter für verschiedene Goldnanostäbchenproben sind in Abb. 5.20 aufgetragen gegen das Quadrat der elektrischen Feldstärke. Bei allen Proben ändert sich der Ausrichtungparameter nicht frequenz- oder feldstärkenabhängig und liegt bei $P = 0$.

Dass sich der Ausrichtungparameter der Goldnanostäbchen in Suspensionen feldstärkenabhängig nicht ändert, liegt an dem zu kleinen Längen- zu Breitenverhältnis der Stäbchen und an der zu geringen Feldstärke des elektrischen Feldes, s. Kap. 5.2, Gl. 5.8-Gl.5.10 und Gl. 5.22.

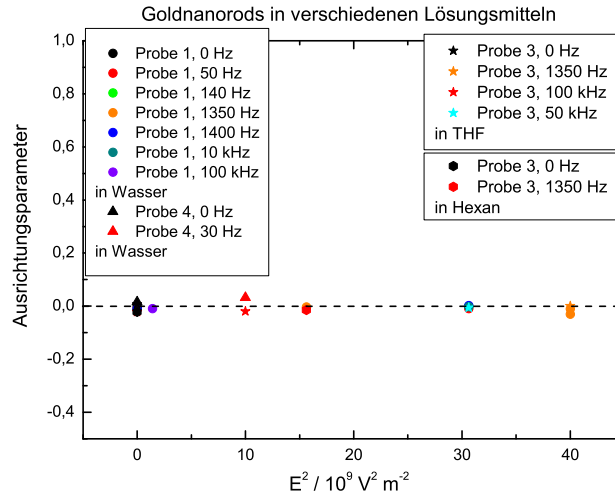


Abbildung 5.20.: Feldstärkenabhängige Ausrichtungparameter verschiedener Goldnanostäbchen in Suspension. Aus Übersichtsgründen wurden die Fehler der einzelnen Punkte weggelassen. Diese liegen bei ca. 8%.

Aufgrund der Dipole in der Wasser - und THF-Suspension wird das lokale Feld E , s. Kap. 5.2, verringert. Für das lokale Feld E gilt, s. Kap. 5.2^[18,26]:

$$E = E_0 + E_p \quad (5.38)$$

E_0 beschreibt das äußere elektrische Feld und E_p gibt das Feld aller Dipole an, welches in die entgegengesetzte Richtung zum äußeren Feld ausgerichtet ist, s. Abb. 5.21. E_p kann aus der Polarisation P , s. Kap.

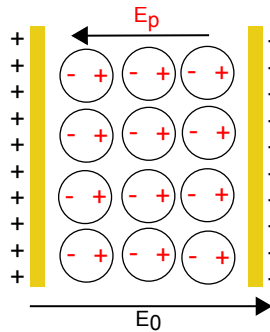


Abbildung 5.21.: Ausrichtung von Dipolen im äußeren elektrischen Feld.

5.2, und der Permittivität des Vakuums ϵ_0 ermittelt werden und ist in Bezug auf das äußere elektrische Feld E_0 negativ^[126,127]:

$$E_p = -\frac{P}{\epsilon_0} \quad (5.39)$$

Die Polarisation P kann mit Hilfe der dielektrischen Suszeptibilität χ ermittelt werden^[126]:

$$P = \epsilon_0 \chi E \quad (5.40)$$

$$\chi = \epsilon^* - 1 \quad (5.41)$$

Für kleine Frequenzen und ϵ^* gleich der statischen Permittivität ϵ_s des Lösungsmittels ergibt sich für das lokale Feld in Gl. 5.38 folgender Zusammenhang^[126]:

$$E = \frac{E_0}{\epsilon_s} \quad (5.42)$$

Die statische Permittivität von Wasser liegt bei einer Frequenz des Wechselfeldes von $f < 100$ kHz, gemessen bei 20 °C, bei $\epsilon_{s,W} \approx 80$ ^[128]. Die statischen Permittivitäten von THF ($\epsilon_{s,T} \approx 6.7$, gemessen bei 25 °C^[129]) und Hexan ($\epsilon_{s,H} \approx 1.9$, gemessen bei 30 °C^[130]) sind deutlich kleiner als die statische Permittivität von Wasser.

Die Übergangsfeldstärke, die für eine Orientierung der Goldnanostäbchen in Wasser mit einem Aspektverhältnis von 2.7 („Probe 1“), s. Tab. 5.2, bei Raumtemperatur benötigt wird, lässt sich nach Gl. 5.22 berechnen und liegt bei $\approx 4 \cdot 10^6$ V/m. Unter der Berücksichtigung der statischen Permittivität von Wasser $\epsilon_{s,W}$, s. Gl. 5.42, müsste die Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes für einen Orientierungsprozess der Stäbchen damit in der Größenordnung von $\approx 3 \cdot 10^8$ V/m liegen. Die maximal erreichbare Feldstärke beträgt $2 \cdot 10^5$ V/m, s. Kap. 5.1, und ist somit zu gering um eine Orientierung dieser Stäbchen durch das elektrische Feld hervorzurufen.

Bei den Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 6.7 („Probe 4“), suspendiert in Wasser, s. Tab. 5.2, verringert sich nach Gl. 5.22 die minimal benötigte Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes auf $\approx 7 \cdot 10^7$ V/m.

Durch den dielektrischen Verlust von Wasser und THF, s. Abb. 6.5, wird Wärme erzeugt, die die lokale Temperatur der Suspension erhöht, sodass sich nach Gl. 5.22 die Übergangsfeldstärke zusätzlich erhöht, da diese von der Proben temperatur abhängt. Die durch den dielektrischen Verlust von Wasser erzeugte Wärme pro Volumen und Zeit kann berechnet werden als:

$$\dot{Q}_{\text{diel}} = \frac{1}{2} \pi f \epsilon_0 \epsilon'' E^2 \quad (5.43)$$

f ist die Frequenz des elektrischen Wechselfeldes, E die Amplitude des elektrischen Feldes und ϵ'' der Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Wasser.

Bei den Goldnanostäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS („Probe 3“, s. Tab. 5.2), suspendiert in Hexan, ist sichergestellt, dass sich die Proben temperatur durch den dielektrischen Verlust des Hexans nicht erhöht, da dieser für eine Temperaturerhöhung zu gering ist, s. Abb. 6.5. Außerdem liegt $\epsilon_{s,H}$ bei ≈ 1.9 ^[130], sodass nach Gl. 5.42 das lokale Feld E gleich dem äußeren elektrischen Feld ist.

Allerdings verfügen diese Stäbchen aus „Probe 3“ über ein Aspektverhältnis von 2.9, sodass die Übergangsfeldstärke nach Gl. 5.22 mit $\approx 5 \cdot 10^6$ V/m wiederum deutlich über der maximal erreichbaren Feldstärke liegt.

Die Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, die sich bei der maximal erreichbaren Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m, s. Kap. 5.1, bei Raumtemperatur orientieren lassen, müssten über ein Aspektverhältnis von > 12 verfügen, s. Gl. 5.22.

Dieses Ergebnis passt zu den Ergebnissen von van der Zande, Ahmed, Zijlstra et al.^[7,8,9], die für Goldstäbchen in Wasser mit einem Aspektverhältnis von > 12 eine Übergangsfeldstärke von $\approx 1 \cdot 10^5$ V/m ermittelt haben, s. Kap. 2.

5.5.2 Orientierung von Goldnanostäbchen dispergiert in 5CB

Da Thomas et al. und Shivakumar et al. festgestellt haben^[1,36], dass die Übergangsfeldstärke für einen Orientierungsprozess von Goldnanostäbchen deutlich absinkt, wenn diese in einem Flüssigkristall dispergiert werden, s. Kap. 2, Kap. 5.2 und Kap. 4.5, werden im folgenden feldstärkenabhängige Messungen von Goldnanostäbchen, dispergiert in 5CB, diskutiert, da die maximal einstellbare Feldstärke von

$2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ für die Orientierung der vorhandenen Goldnanostäbchen, suspendiert in verschiedenen organischen Lösungsmitteln, nicht ausreicht.

Der Grund für das Absinken der Übergangsfeldstärke für eine Partikelorientierung in einer Partikel-Flüssigkristall-Dispersion ist die Wechselwirkung zwischen dem Direktor des Flüssigkristalls und der Teilchen, s. Gl. 4.23 und Kap. 4.5. Die freie Energiedichte der Partikel ist minimal, wenn der Normalenvektor auf der Partikeloberfläche \vec{b} , s. Abb. 5.27, senkrecht zum Direktor \vec{n} ist, s. Gl. 4.23. Findet eine Ausrichtung des Direktors im nematischen Flüssigkristall durch ein äußeres elektrisches Feld statt, s. Kap. 4.4.2, werden sich die Partikel dementsprechend nach Gl. 4.23 an der Ausrichtung des Direktors orientieren, wenn der Oberflächenverankerungskoeffizienten der Partikel $W > 0$ ist, s. Kap. 4.5.

Für die Dispersionen werden Goldnanostäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol und einem Aspektverhältnis von 2.8 („Probe 5“, s. Tab. 5.3) und Stäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS mit einem Aspektverhältnis von 2.9 („Probe 3“, s. Tab. 5.2) verwendet. Die Konzentration der Goldnanostäbchen in 5CB wird zwischen 0.03 wt% und 4.4 wt% variiert. Der Konzentrationsbereich wurde in Anlehnung an die Arbeit von Thomas et al. gewählt^[1].

Die Goldnanostäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol wurden feldstärkenabhängig am kurzen Aufbau der Röntgenanlage ($q : 0.018 - 0.5 \text{ \AA}^{-1}$), s. Kap. 3.1.3, untersucht um den Streupeak von 5CB und die Streuung der Goldnanostäbchen aufzulösen, s. Abb. 5.22a. Die Messung ohne Feldeinfluss ist in Abbildung 5.16b inklusive Zylinderfitmodell zur Beschreibung der Länge und Breite der Goldnanostäbchen, s. Gl. 3.16, dargestellt.

Die Goldnanorods mit einer Schale aus PI-b-PPS, dispergiert in 5CB, wurden am langen Aufbau der Röntgenanlage ($q : 0.008 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$), s. Kap. 3.1.3, untersucht, da die Konzentration der Stäbchen in der Dispersion so hoch ist, dass die Streuung des Flüssigkristalls kaum sichtbar ist, s. Abb. 5.22b. Mit

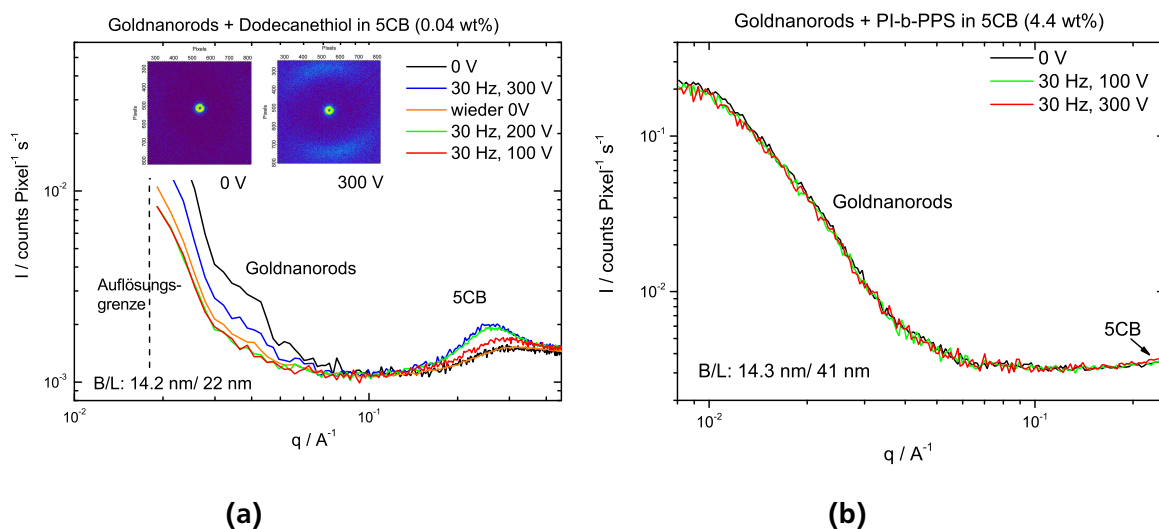


Abbildung 5.22.: (a) Spannungsabhängige Streukurven abhängig vom Streuvektor für Goldnanorods mit einer Schale aus Dodecanethiol in 5CB (0.04 wt%, „Probe 5“, s. Tab. 5.2); die Inserts zeigen das Detektorbild ohne Feldeinfluss und bei 300 V.

(b) Feldstärkenabhängige Streukurven von Goldnanostäbchen mit einer PI-b-PPS Schale in 5CB (4.4 wt%, „Probe 3“, s. Tab. 5.2).

zunehmender Feldstärke steigt die Amplitude des Streupeaks von 5CB, s. Abb. 5.22a. Dieser Effekt zeigte sich bereits bei den feldstärkenabhängigen Messungen des reinen Flüssigkristalls, s. Abb. 5.9b. Zusätzlich findet im Gegensatz zu den Messungen an dem reinen 5CB eine Verschiebung des 5CB-Peaks in der Dispersion, s. Abb. 5.22a, um einige Ångström zu kleineren q -Werten statt, wenn die Feldstärke erhöht wird, s. Abb. 5.23b. Das bedeutet, dass bei höheren Feldstärken eine Orientierung der 5CB Moleküle stattfindet und die Dimerlänge der 5CB Moleküle nicht von den Goldnanostäbchen in der Dispersion

beeinflusst wird.

In Abb. 5.23a und Abb. 5.23b sind die Peakbreite und die Peakposition des Dimerlängenpeaks von reinem 5CB und von 5CB in drei verschiedenen Dispersionen abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke dargestellt. Im Rahmen der Fehlerbalken ändert sich die Peakbreite nicht abhängig von dem Quadrat

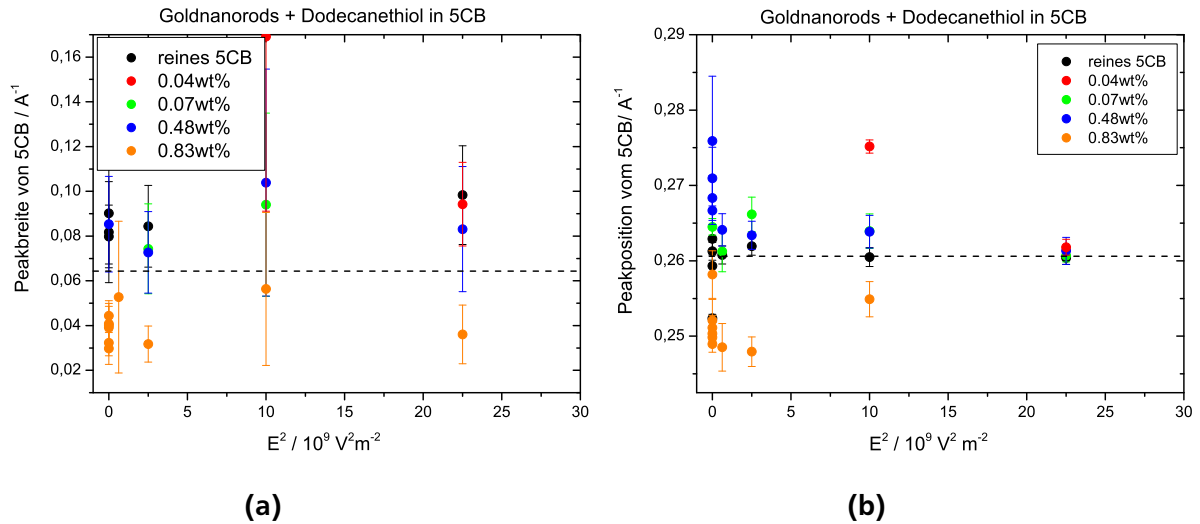


Abbildung 5.23.: (a) Feldabhängige Peakbreite des reinen 5CBs und des 5CBs in verschiedenen Dispersionen.
(b) Feldabhängige Positionen des Peakmaximums von reinem 5CB und vom 5CB in verschiedenen Dispersionen.

der Feldstärke, s. Abb. 5.23a. Ohne Feldeinfluss variiert die Peakposition bzw. die Position der Maxima um ca. 3 \AA^{-1} , s. Abb. 5.23b. Allerdings kann bei dieser Variation keine systematische Abhängigkeit der Konzentration von Goldnanostäbchen in der Dispersion festgestellt werden. Wird die Feldstärke erhöht, dann sinkt die Variation der Peakposition deutlich ab. Das Peakmaximum, welches die Länge der Dimere im 5CB angibt, liegt bei $\approx 0,26 \text{ \AA}^{-1}$, was einer Größe von 2.4 nm entspricht^[98].

Die Streuintensität der Goldnanostäbchen nimmt nicht abhängig von der Feldstärke, sondern mit der Messzeit ab, s. Abb. 5.22a. Zu Beginn der Messreihe ist die gestreute Intensität deutlich höher als nach Beenden der Messreihe nach ca. 76 Stunden. Die Reihenfolge der feldstärkenabhängigen Messungen ergibt sich aus der Reihenfolge der Legende in Abb. 5.22a. Bereits nach den ersten beiden Messungen, ohne Feldeinfluss und bei 300 V, sank die Intensität um einen Faktor von 3 ab. Das Absinken der Intensität ergibt sich aus dem „Ausfallen“ einiger Goldstäbchenaggregate aus der Dispersion. Dadurch, dass die Goldnanostäbchen, dispergiert in 5CB, nicht im thermischen Gleichgewicht vorliegen, können mit der Zeit Goldstäbchen ausfallen. In der Glaskapillare bildet sich nach einiger Zeit am unteren Glasrand eine farbliche „Schicht“ der Goldnanostäbchen. Das Ausfallen einiger Goldnanostäbchen sorgt dafür, dass nur noch ein Bruchteil der ursprünglich in der Dispersion vorhandenen Teilchen zur Streuung beiträgt. Dies sorgt für ein Absinken der Streuintensität in Abbildung 5.22a.

Dieser Effekt kann durch eine Verringerung der Messzeit verhindert werden. Da allerdings in der in Abb. 5.22a vorgestellten Probe lediglich 0.04 wt% Goldstäbchen in der Dispersion vorhanden waren, konnte die Messzeit nicht verringert werden, da sonst die Streuung der Goldnanostäbchen nicht hätte beobachtet werden können.

Durch die Erhöhung der Konzentration von Goldnanostäbchen (mit einer Schale aus PI-b-PPS) in der Dispersion auf 4.4 wt% kann die gesamte Messzeit auf 4 Stunden verringert werden, sodass die gestreute Intensität der Goldnanostäbchen nicht mit der Messzeit abnimmt, s. Abb. 5.22b. Allerdings kann durch die hohe Konzentration an Goldnanostäbchen die Streuung des Flüssigkristalls nur noch schwach beobachtet werden, s. Abb. 5.22b. Zusätzlich erschwert der untersuchte q -Bereich die Beobachtung des

Flüssigkristalls, s. Abb. 5.22b.

Die Ausrichtungparameter des Flüssigkristalls und der Goldnanostäbchen abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke werden aus der Division von Gl. 5.30 und Gl. 5.31 ermittelt. Von den winkelabhängigen Intensitäten in einem definierten q -Bereich wird wiederum die Untergrundstreuung abgezogen. Die Winkel werden abermals so transformiert, dass die Ausrichtung des 5CBs und der Goldnanostäbchen parallel zum elektrischen Feld ermittelt werden kann, s. Kap. 5.3.

Die Orientierung der Goldnanostäbchen wird bei Messungen an dem kurzen Aufbau der Röntgenanlage in dem q -Bereich von $0.018 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ und bei Messungen an dem langen Aufbau in dem q -Bereich von $0.008 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$ ausgewertet. Die Untergrundstreuung wird in dem q -Bereich von $0.1 - 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt. Für die Auswertung der feldstärkenabhängigen Orientierung des 5CBs wird der q -Bereich von $0.2 - 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ betrachtet.

Die Ausrichtungparameter der Goldnanostäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol oder PI-b-PPS abhängig von E^2 sind in Abb. 5.24a dargestellt. Es zeigt sich, dass sich die Orientierung der Stäbchen, dispergiert in 5CB, nicht abhängig von der angelegten Feldstärke ändert. Der Flüssigkristall lässt sich

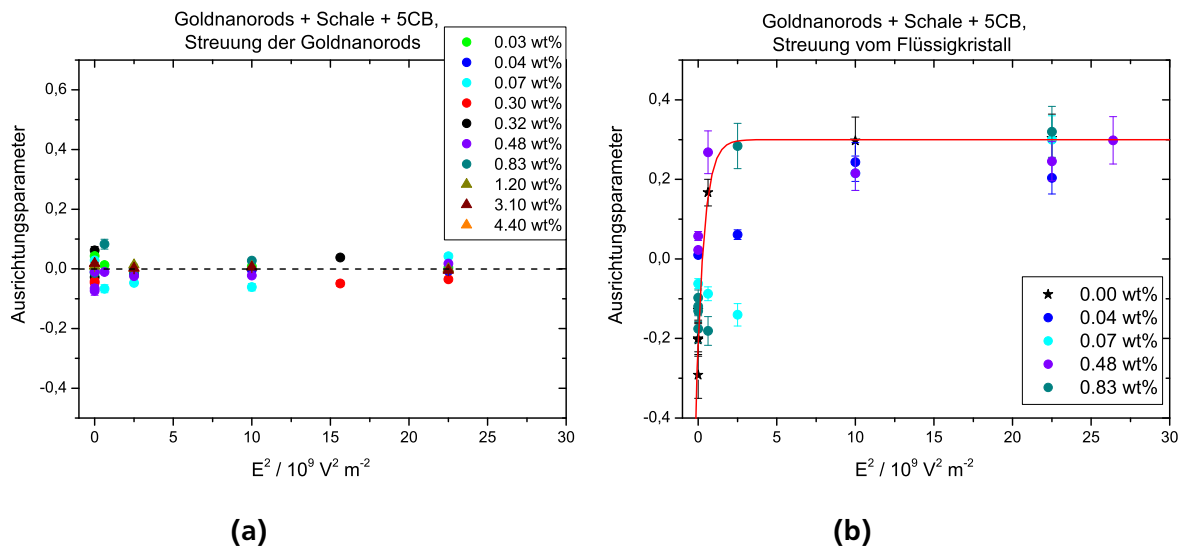


Abbildung 5.24.: (a) Ermittelte Ausrichtungparameter (Fehler ca. 20 %) der Goldnanostäbchen (mit unterschiedlichen Konzentrationen), dispergiert in 5CB; die Kreise geben die Ausrichtungparameter von Stäbchen mit einer Schale aus Dodecanethiol an („Probe 5“) und die Dreiecke mit einer Goldstäbchenschale aus Polyisopren-b-Polypropylensulfid („Probe 3“).

(b) Ermittelte Ausrichtungparameter (Fehler ca. 20 %) des Flüssigkristalls 5CB in den Goldstäbchen Dispersionen mit unterschiedlichen Konzentrationen; die rote Linie resultiert aus einem Fitmodell zur Beschreibung der Feldstärkenabhängigkeit, s. Gl. 5.33.

jedoch wiederum feldstärkenabhängig ausrichten, s. Abb. 5.24b. Eingezeichnet sind neben den Dispersionen aus 5CB und den Goldnanostäbchen ebenfalls die Ausrichtung des reinen 5CBs, vgl. Abb. 5.11. Bei den höheren Konzentrationen von Goldnanostäbchen in 5CB kann die Streuung des 5CBs im Streubild nicht mehr gut analysiert werden, sodass die Streuung des 5CBs nur bei Konzentrationen von $< 0.83 \text{ wt\%}$ untersucht werden kann.

An die feldstärkenabhängigen Ausrichtungparameter wurde dasselbe Modell zur Beschreibung der Feldstärkenabhängigkeit, s. Gl. 5.33, mit denselben Parametern angepasst wie an den feldstärkenabhängigen Verlauf des Ausrichtungparameters von reinem 5CB, s. Abb. 5.11. Somit zeigt sich, dass sich durch die Zugabe von Teilchen die Stärke der Ausrichtung vom Flüssigkristall nicht verändert, s. Abb. 5.24b.

Dass sich die Orientierung der Goldnanostäbchen, dispergiert in 5CB, durch ein elektrisches Feld nicht ändert, während die Orientierung des Flüssigkristalls durch das Feld verändert werden kann, ist bereits

in den Detektorbildern ohne Feldeinfluss und aufgenommen bei 300 V sichtbar, s. Abb. 5.22a. In beiden Fällen erzeugen die Goldnanostäbchen ein isotropes Streubild, während der Flüssigkristall eine deutliche Anisotropie bei 300 V vorliegt, s. Abb. 5.22a, sodass davon ausgegangen werden kann, dass keine Kopplung der Goldnanostäbchen an den Flüssigkristall vorliegt, s. Kap. 4.5.

Für Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 2.5 konnten Thomas et al. zeigen, dass die Übergangsfeldstärke für eine Orientierung der Stäbchen um 98 % sinkt, wenn die Stäbchen in 5CB dispergiert werden (0.0015 wt%)^[1]. Die Übergangsfeldstärke für die Goldnanostäbchen mit einer Dodecanethiolschale („Probe 5“, AR: 2.8, s. Tab. 5.3), suspendiert in organischen Lösungsmitteln, liegt nach Gl. 5.22 bei $\approx 1 \cdot 10^7$ V/m. Unter der Annahme, dass die Dispersion in 5CB für ein Absinken der benötigten Feldstärke um 98 % sorgt^[1], würde die Übergangsfeldstärke für diese Goldnanostäbchen in 5CB $\approx 2.2 \cdot 10^5$ V/m betragen. Damit liegt die berechnete Feldstärke in derselben Größenordnung wie die maximal erreichbare Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m, s. Kap. 5.1.

Die Übergangsfeldstärke für eine Orientierung der Goldnanostäbchen mit einer PI-b-PPS-Schale („Probe 3“, AR: 2.9, s. Tab. 5.2) würde bei einer Erniedrigung der benötigten Feldstärke in einer 5CB Dispersion^[1] bei $\approx 1 \cdot 10^5$ V/m liegen. Somit liegt diese benötigte Feldstärke ebenfalls unterhalb der maximal erreichbaren Feldstärke.

Der Grund dafür, dass keine Orientierung der Stäbchen („Probe 3“ und „Probe 5“) beobachtet werden kann, könnte in dem Oberflächenverankerungskoeffizienten W der Partikel, s. Kap. 4.5, liegen. Ist $W \approx 0$, dann findet trotz der Ausrichtung des Flüssigkristalldirektors im elektrischen Feld keine Orientierung der Partikel statt, s. Gl. 4.23.

Silikapartikel mit einer nicht funktionalisierten Oberfläche, dispergiert in 5CB, verfügen z.B. über einen Oberflächenverankerungskoeffizienten von $W \approx 0$ ^[108].

Zusätzlich ist es möglich, dass die Goldnanostäbchen in der Dispersion derart aggregiert sind, dass diese Aggregation eine Orientierung der Stäbchen verhindert. Diese These wird dadurch gestützt, dass nach einiger Zeit Teilchen aus der Dispersion in der Farbe der ursprünglichen Goldnanostäbchen ausfallen, s. Abb. 5.22a. Allerdings müsste es sich aufgrund des Streubildes um isotrope Aggregate handeln.

Bei der maximal erreichbaren Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m, würde es sich anbieten, die Goldnanostäbchen mit einem Aspektverhältnis von 6.7 („Probe 4“), s. Tab. 5.2, in 5CB zu dispergieren, da die minimale Feldstärke für eine Orientierung bei $2 \cdot 10^4$ V/m liegen würde, s. Gl. 5.22. Diese Stäbchen verfügen allerdings über keine Schale, sondern sind nur von CTAB umgeben, s. Kap. 4.2.1, sodass sie nicht in einem Flüssigkristall dispergiert werden können.

5.6 Orientierung von Graphennanoplättchen

Graphennanoplättchen verfügen im Gegensatz zu den verwendeten Goldnanostäbchen, s. Kap. 4.2.1 und Kap. 5.5, über ein sehr hohes Aspektverhältnis, da die Plättchen über eine Dicke von wenigen Nanometern und einer Breite von mehreren Mikrometern verfügen, s. Kap. 4.3 und Abb. 4.29. Durch dieses hohe Aspektverhältnis wird die Übergangsfeldstärke, die für eine Orientierung der Plättchen benötigt wird, deutlich abgesenkt, s. Gl. 5.20.

Die Graphennanoplättchen, die aus > 10 Graphenschichten bestehen, s. Kap. 4.3, werden in dem Flüssigkristall 5CB dispergiert (0.5 wt%) und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung unter äußerem Feldeinfluss untersucht. Findet eine Ausrichtung des Direktors von 5CB in der nematischen Phase unter elektrischem Feldeinfluss statt, könnte dadurch eine Orientierung der Graphennanoplättchen hervorgerufen werden, wenn der Oberflächenverankerungskoeffizient der Plättchen $W > 0$ ist, s. Gl. 4.23 und Kap. 4.5. Dazu müsste der Normalenvektor auf der Partikeloberfläche \vec{b} senkrecht zum Direktor sein, s. Gl. 4.23. Durch die (nahezu) zweidimensionale Struktur der Graphennanoplättchen wird begünstigt, dass \vec{b} (ohne Feldeinfluss) senkrecht zu \vec{n} ist, s. Abb. 5.27.

Die gestreuten Intensitäten der Graphenplättchen-5CB-Dispersion (0.5 wt%) sind abhängig vom Streuvektor q in Abbildung 5.25a dargestellt. Zu erkennen sind in Abb. 5.25a Messungen ohne und mit Feldeinfluss.

Für die Streuung von dünnen, gestapelten Plättchen würde man eine Abhängigkeit der gestreuten Intensität $I(q)$ von $\approx q^{-2}$ erwarten, s. Abb. 5.13^[44]. In Abb. 5.25a zeigt sich, dass eine $\approx q^{-3}$ -Abhängigkeit der aufgenommenen Intensität der Graphennanoplättchen bei kleinen q -Werten vorliegt. Die Streuung von 5CB ist nur schwach bei großen q -Werten erkennbar, s. Abb. 5.25a.

Diese q^{-3} -Abhängigkeit der Plättchenstreuung deutet daraufhin, dass sich in der Dispersion Aggregate aus mehreren Graphennanoplättchenstapeln ausbilden. Die Streuung eines Plättchenaggregates kann verglichen werden mit der Streuung einer Kugel, sodass die detektierte Intensität eine q -Abhängigkeit von $\approx q^{-4}$ aufweisen würde, s. Abb. 5.12a^[44]. Da die beobachtete Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-3}$ ist, s. Abb. 5.25a, kann davon ausgegangen werden, dass in der 5CB-Dispersion sowohl einzelne Graphennanoplättchen wie auch Aggregate vorliegen.

Da die Graphennanoplättchen-5CB Dispersion zeitlich nicht stabil ist, fallen die Plättchen nach kurzer Zeit aus. Deshalb wird dieselbe Probe für feldstärkenabhängige Messungen in mehreren Kapillaren untersucht. Vor Befüllung der jeweiligen Kapillare wurde die Probe kurzzeitig mit Ultraschall behandelt. Dann wurde die jeweilige Kapillare ohne Feldeinfluss, mit einer bestimmten Feldstärke und wiederum ohne Feldeinfluss untersucht, wobei für jede Messung die gestreute Intensität 10 min detektiert wurde. Alle sieben Kapillaren zeigen ohne Feldeinfluss dasselbe Streubild.

Die Messzeit von 10 min liegt nach Gl. 5.27 deutlich über der Zeit, die die Graphennanoplättchen unter Feldeinfluss für eine Orientierung benötigen, s. Abb. 5.30b.

Die Streuintensitäten der Graphennanoplättchen in Abb. 5.25a lassen sich mit einem Plättchenfitmodell zur Beschreibung der Partikelform mit einer Polydispersität in der Dicke der Plättchen erfassen, s. Gl. 3.13 und Gl. 3.16. Mit demselben Modell, s. Gl. 3.13, lassen sich zylindrische Partikel beschreiben, s. Kap. 5.5, wobei die Breite der Plättchen durch einen (sehr großen) Zylinderradius und die Dicke der Plättchen durch die Länge eines (sehr kurzen) Zylinders in dem Modell erfasst wird.

Der Radius der Plättchen wird in dem Fitmodell, s. Gl. 5.25a und Gl. 3.16, fest vorgegeben, da die Breite der Plättchen laut Hersteller weniger als $2\mu\text{m}$ betragen soll, s. Kap. 4.3. Der Radius wird in dem Fitmodell vorgegeben, da dieser in dem hier betrachteten q -Bereich nicht beobachtet werden kann. Die Dicke ($= 4.7\text{ nm}$) eines Plättchens ergibt sich aus dem Plättchenfitmodell ohne Schale. Allerdings liegt die Polydispersität, die sich für die Dicke / Länge der Graphennanoplättchen aus dem Fitmodell ergibt, bei $\approx 100\%$. Diese hohe Polydispersität spiegelt wider, dass in der Dispersion zusätzlich zu den einzelnen Plättchen Aggregate vorliegen, s. Abb. 5.25a. Zusätzlich kann die Anzahl an Graphenschichten, s. Kap. 4.3, in einem Plättchen (≈ 7 Graphenschichten bilden ein Plättchen, s. Abb. 5.25a und Abb. 4.29) variieren.

Vergleicht man die Dicke eines Plättchens von 4.7 nm , s. Abb. 5.25a, welches aus < 10 Graphenschichten besteht, s. Kap. 4.3, mit der Dicke d eines Graphennanoplättchenstapels, welcher mittels Röntgenweitwinkelstreuung untersucht wurde, s. Kap. 4.3 und Abb. 4.29, dann kann davon ausgegangen werden, dass der Stapel an Graphenplättchen in dem Pulver aus ungefähr 5 Schichten von Graphennanoplättchen bestand. Für den Verlauf der gestreuten Intensität von Graphennanoplättchen unter Feldeinfluss, s. Abb. 5.25a, wurden die Ergebnisse der Dicke und Breite der Plättchen aus dem Plättchenfitmodell ohne Feldeinfluss übernommen. Lediglich die maximale Amplitude bei kleinen q wurde nicht vorgegeben. Es zeigt sich, dass sich die Streukurvenform der Graphennanoplättchen unter elektrischem Feldeinfluss nicht ändert, aber dennoch feldstärkenabhängig eine Orientierung der Plättchen stattfindet, s. Abb. 5.25b.

In Abbildung 5.25b ist die winkelabhängige Streuintensität der Graphennanoplättchen in einem q -Bereich von $0.008 - 0.03\text{ \AA}^{-1}$ ohne und mit Feldeinfluss dargestellt. Zum besseren Vergleich wurde an die aufgenommenen Daten eine Kosinusfitfunktion, s. Gl. 5.32, angepasst (rote und schwarze Linie in Abb. 5.25b). Während die Plättchen ohne Feldeinfluss kaum anisotrop streuen, bildet sich eine starke Anisotropie bei 350 V aus, s. Abb. 5.25b. Dieser Effekt deutet darauf hin, dass sich die Plättchen aufgrund des elektrischen Feldes bzw. aufgrund der Vorzugsrichtung des Direktors im elektrischen Feld orientieren lassen.

In Abbildung 5.26a sind die Kosinusfitfunktionen, s. Gl. 5.32, aller spannungsabhängigen Messungen der Graphennanoplättchen aufgezeigt. Bereits bei 50 V zeigt sich eine Verschiebung der Minima und Maxima

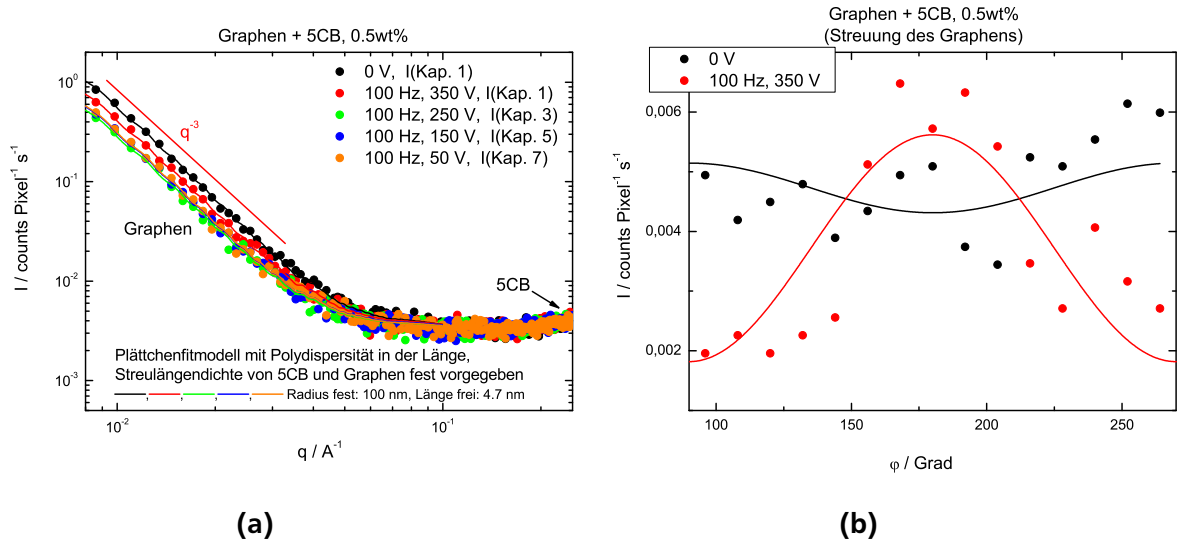


Abbildung 5.25.: (a) Spannungsabhängige Streuintensität von Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB. Die Probe wurde in mehreren Kapillaren vermessen. Dargestellt ist die detektierte Intensität I (Kap. 1 – 7) der verschiedenen, gemessenen Kapillaren. Die Streuung des Graphens lässt sich mit einem Plättchenfitmodell nach Gl. 3.13 und Gl. 3.16 beschreiben. (b) Winkelabhängige Streuintensität der Graphennanoplättchen in einem definierten q -Bereich ($0.008 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$) ohne und mit Feldeinfluss. An die winkelabhängigen Streuintensitäten wurde eine Kosinusfunktion, s. Gl. 5.32, (schwarze und rote Linie) angepasst.

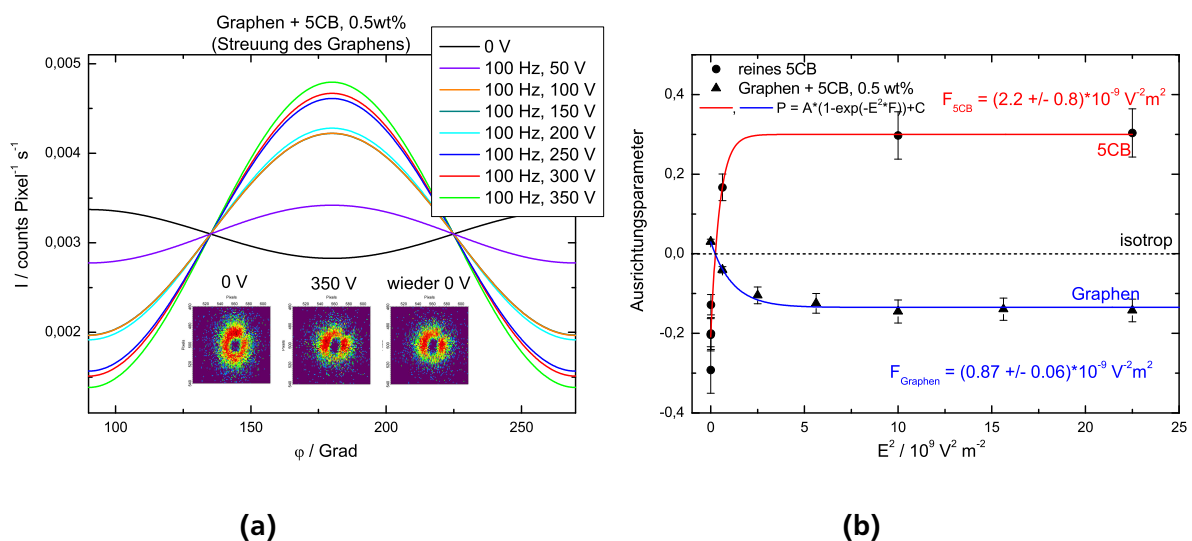


Abbildung 5.26.: (a) Winkelabhängige Streuintensitäten der Graphenplättchen, dargestellt durch einzelne Kosinusfitfunktionen, s. Gl. 5.32, für verschiedene Feldstärken; die Inserts zeigen Detektorbilder ohne Feldeinfluss, bei 350 V auf 2 mm und wiederum ohne Feldeinfluss. (b) Feldabhängige Ausrichtungsparameter des reinen 5CBs und der Graphennanoplättchen; rote Linien resultieren aus einem Fitmodell zur Beschreibung der Feldstärkenabhängigkeit, s. Gl. 5.33.

von der Fitfunktion im Vergleich zu der Messung ohne Feldeinfluss, s. Abb. 5.26a. Die Amplitudenstärke der Maxima und Minima nimmt mit der Feldstärke zu, s. Abb. 5.26a. Die Detektorbilder in Abb. 5.26a zeigen bei 350 V eine deutliche Anisotropie. Wird das Feld nach dem Orientieren der Graphenplättchen und des Flüssigkristalls wieder abgeschaltet, dann zeigt sich zuerst dasselbe, anisotrope Streubild. Einige

Zeit (≈ 10 min) nach dem Abschalten des Feldes ist jedoch das ursprüngliche Streubild vor dem Feldeinfluss bei 0V wieder sichtbar.

Aus den winkelabhängigen Streubildern lassen sich nach Gl. 5.30 und Gl. 5.31 die Ausrichtungparameter bestimmen. Diese sind in Abbildung 5.26b im Vergleich zu den Parametern des reinen 5CBs aufgetragen. Während das 5CB positive Ausrichtungparameter erhält, wenn das Quadrat der Feldstärke zunimmt, werden die Ausrichtungparameter der Graphennanoplättchen negativ. Beide Parameterverläufe abhängig von der Feldstärke lassen sich mit einer Fitfunktion, s. Gl. 5.33, beschreiben. Je größer der Wert von F ist, desto eher findet eine Orientierung der Teilchen bei geringeren Feldstärken statt. Der Wert von F für 5CB liegt ungefähr einen Faktor 2.5 über dem Wert für die Graphennanoplättchen, sodass die Orientierung der 5CB Moleküle bereits bei kleineren Feldstärken stattfindet. Dies deutet darauf hin, dass sich die Graphennanoplättchen in ihrer Orientierung der Vorzugsorientierung des 5CBs anpassen, s. Gl. 4.23.

Die unterschiedlichen Vorzeichen der Ausrichtungparameter in Abb. 5.26b zeigen an, dass die auftretende Anisotropie des Flüssigkristalls und der Graphennanoplättchen im Streubild senkrecht zueinander verschoben ist. Beim 5CB zeigt sich die Anisotropie im Streubild durch die Länge der Dimere, die parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind, s. Abb. 5.27. Die Dicke der Graphennanoplättchen, die aus ≈ 7 Graphenschichten bestehen, s. Abb. 4.29, erzeugt die dazu senkrechte Anisotropie, s. Abb. 5.27. Die Plättchen richten sich somit ebenfalls parallel zum elektrischen Feld aus. Durch diese parallele Anordnung der 5CB Moleküle und der Graphennanoplättchen wird sichergestellt, dass die freie Energiedichte F , s. Gl. 4.23, minimal ist, da der Normalenvektor der Plättchen \vec{b} und der Direktor \vec{n} zueinander senkrecht sind, s. Abb. 5.27.

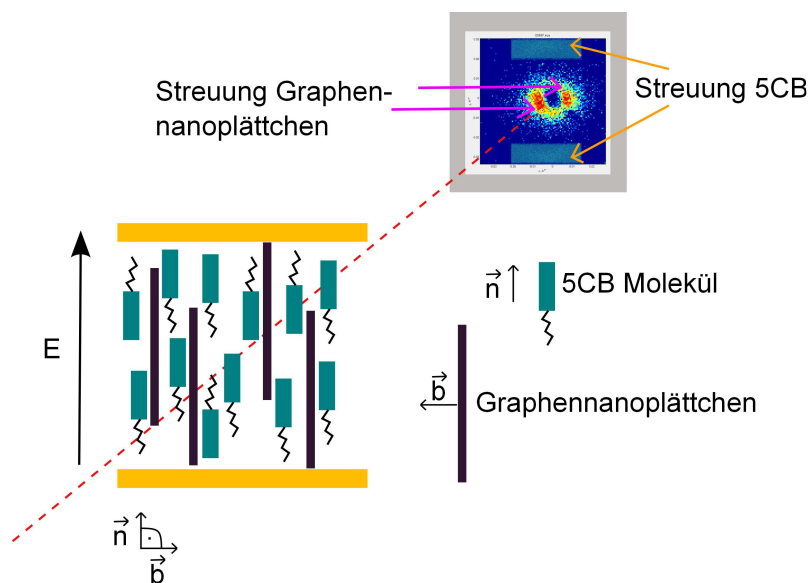


Abbildung 5.27.: Ausrichtung der 5CB Moleküle und der Graphennanoplättchen parallel zum äußeren elektrischen Feld und senkrecht zum Röntgenstrahl. Als grünes Rechteck ist der Stickstoff und die zwei Kohlenstoffringe des 5CBs dargestellt, s. Abb. 4.31. Die anisotrope Streuung des 5CBs unter Feldeinfluss ergibt sich aus der Länge der Dimere, die parallel zum Feld ausgerichtet sind. Diese anisotrope Streuung ist im Detektorbild durch Rechtecke dargestellt, da bei einer Konzentration von 0.5 wt% an Graphenplättchen in der 5CB Dispersion die Streuung der Plättchen viel deutlicher im Streubild zu erkennen ist als die Streuung des Flüssigkristalls. Die anisotrope Streuung der Graphenplättchendicke bzw. die Dicke von ≈ 7 Graphenschichten ist senkrecht zur der Streuung der 5CB Dimere im Detektorbild erkennbar.

Anhand des feldstärkenabhängigen Ausrichtungparameters P der Graphennanoplättchen, dispergiert in

5CB, lässt sich der Oberflächenverankerungskoeffizient W der Plättchen, s. Kap. 4.5, ermitteln^[109]. Wird die gestreute Intensität der Plättchen, gemessen bei 350 V, s. Abb. 5.25b, abhängig von $\sin(\varphi)$ aufgetragen, s. Abb. 5.28, lässt sich die Breite der winkelabhängigen Intensität mittels einer *Gauss*-Verteilung ermitteln.

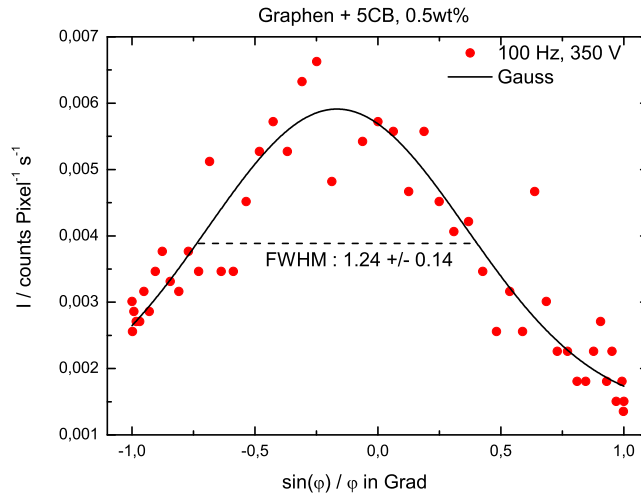


Abbildung 5.28.: Winkelabhängige Streuintensität der Graphennanoplättchen in einem definierten q -Bereich ($0.008 - 0.03 \text{ \AA}^{-1}$), gemessen bei 350 V/2 mm und 100 Hz. An die winkelabhängigen ($\sin(\varphi)$) Streuintensitäten wurde eine *Gauss*-Verteilung angepasst.

Für die Breite B_{FWHM} gilt folgender Zusammenhang^[109]:

$$B_{\text{FWHM}} \approx \frac{\pi a b W}{k_B T} \quad (5.44)$$

a und b geben den Radius (100 nm, s. Abb. 5.25a) und die Dicke (4.7 nm, s. Abb. 5.25a) der Plättchen an. Für $T = 20^\circ\text{C}$ ergibt sich aus der Breite $B_{\text{FWHM}} = 1.24 \pm 0.14$, s. Abb. 5.28, ein Oberflächenverankerungskoeffizient der Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB, von $W \approx 3 \cdot 10^{-6} \text{ J/m}^2$. Bei dieser Verankerung der Plättchen handelt es sich um eine schwache Verankerung^[111], s. Kap. 4.5.

Aus der Verankerung W und den elastischen Konstanten K_{ii} des Flüssigkristalls^[109], s. Kap. 4.4.2, kann nach Gl. 4.24 die *anchoring extrapolation length* L^* ermittelt werden. Diese liegt bei $L^* \approx 1760 \text{ nm}$.

Um zu klären, ob sich die Graphennanoplättchen in der 5CB Dispersion nur durch die Vorzugsrichtung des 5CBs durch ein elektrisches Feld orientieren lassen, werden die Plättchen zusätzlich in anderen Lösungsmitteln dispergiert und unter Feldeinfluss untersucht. Als Lösungsmittel wurden Toluol, Isopropanol, Ethanol und Glycerin verwendet.

Bei den Messungen in Toluol, Isopropanol und Ethanol ist die Dispersion nur geringe Zeit stabil, sodass für die feldabhängigen Messungen mehrere Glaskapillaren, befüllt mit derselben Probe, untersucht wurden. Glycerin dagegen ist so viskos, dass die Graphennanoplättchen während der Messzeit dispergiert bleiben und sich nicht an der Glaskapillarwand absetzen. Die Konzentration der Graphennanoplättchen in den verschiedenen Lösungsmitteln wurde zwischen 0.13 wt% und 0.53 wt% variiert. Die Messzeit ohne Feld und mit einer angelegten Spannung betrug bei den Graphenplättchen in Toluol, Ethanol und Isopropanol je 10 min. Die Dispersion aus den Plättchen und Glycerin war so stabil, dass jede spannungsabhängige Messung eine Stunde bis 2.5 h durchgeführt werden konnte.

Als Beispiel für die Messungen an niedrig viskosen Dispersionen sind in Abbildung 5.29a die spannungsabhängigen Streukurven aufgetragen gegen q für Graphennanoplättchen dispergiert in Isopropanol dargestellt. Die aufgenommenen Daten lassen sich mit demselben Plättchenfitmodell, s. Gl. 3.13 und Gl.

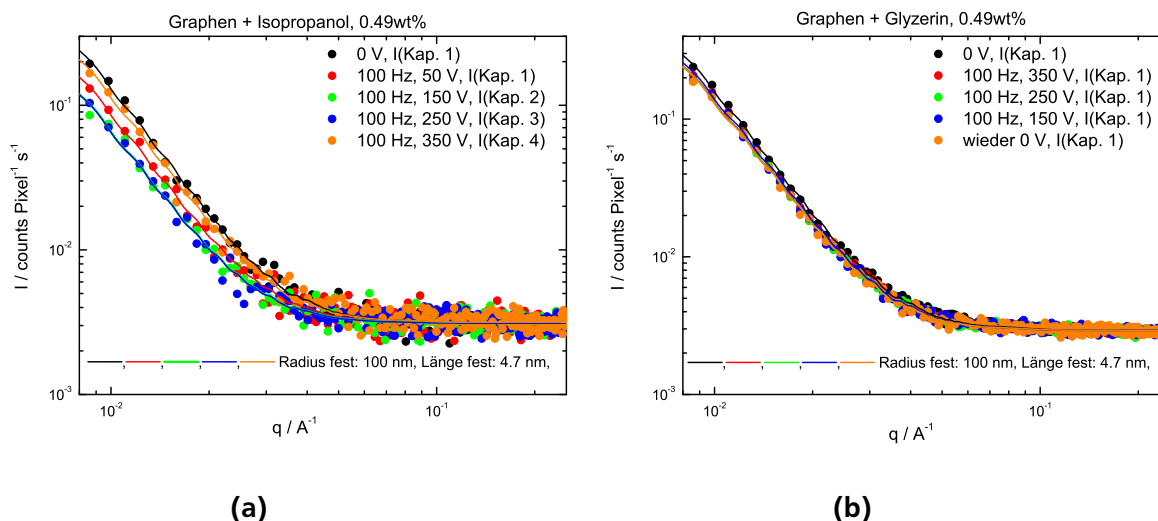


Abbildung 5.29.: Spannungsabhängige Streuintensitätskurven aufgetragen gegen q für Graphennanoplättchen

- (a) dispergiert in Isopropanol.
(b) dispergiert in Glycerin.

3.16, beschreiben wie die Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB, s. Abb. 5.25a. Der Radius, die Länge und die Polydispersität wurden aus dem Fitmodell zur Beschreibung der Plättchen in 5CB übernommen. Lediglich die Amplitude wurde neu an die aufgenommenen Daten in Abb. 5.29a angepasst. Es zeigt sich, dass sich die Daten sehr gut mit dem jeweils identischen Fit beschreiben lassen. Dies gilt auch für die Messungen von Graphennanoplättchen in Ethanol, Toluol und Glycerin.

In Abbildung 5.29a ist deutlich zu erkennen, dass die gestreute Intensität in ihrer Amplitude variiert. Dies hängt mit der Instabilität der Dispersion zusammen. Bereits nach kurzer Zeit setzt sich ein Teil der Graphennanoplättchen an der Kapillarwand ab und die Zahl der möglichen Streuer in der Dispersion verändert sich somit kontinuierlich.

Die spannungsabhängigen Streuintensitäten von Graphennanoplättchen, dispergiert in Glycerin, sind in Abb. 5.29b dargestellt. Im Gegensatz zu den niedrig viskosen Dispersionen ist diese Dispersion über eine längere Zeit stabil, sodass sich die spannungsabhängigen Streukurven nur ganz geringfügig in ihrer Amplitude unterscheiden, s. Abb. 5.29b.

Die Ausrichtungparameter aller Proben, ermittelt aus der Division von Gl. 5.30 und Gl. 5.31, sind in Abb. 5.30a dargestellt. Es zeigt sich, dass sich der Ausrichtungparameter von Graphennanoplättchen, dispergiert in Isopropanol, Toluol, Ethanol und Glycerin feldstärkenabhängig nicht ändert. Lediglich der Parameter des reinen Flüssigkristalls 5CB und der Ausrichtungparameter der Plättchen, dispergiert in 5CB, variiert mit der Feldstärke. Für Graphennanoplättchen, dispergiert in organischen Lösungsmitteln, mit einem Plättchenradius von 100 nm und einer Dicke von 4.7 nm, s. Abb. 5.25a, ergibt sich nach Gl. 5.20 eine Übergangsfeldstärke für einen Orientierungsprozess von $5 \cdot 10^5$ V/m. Dieser Wert liegt einen Faktor von 2.5 oberhalb der maximal erreichbaren Feldstärke, s. Kap. 5.1. Durch diese Abschätzung wird klar, dass bei einer maximal erreichbaren Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m nur eine Dispersion in 5CB für eine Orientierung der Plättchen sorgen kann, da durch das 5CB die benötigte Feldstärke für einen Orientierungsprozess abgesenkt, s. Kap. 5.5.2^[1], und eine Vorzugsorientierung vorgegeben wird, s. Abb. 5.30a und Gl. 4.23.

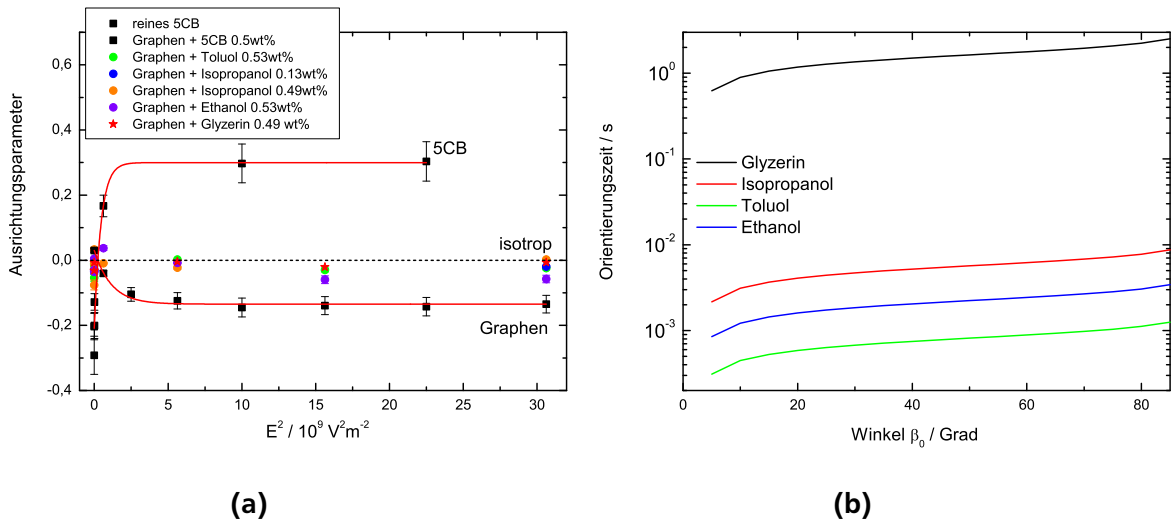


Abbildung 5.30.: (a) Feldstärkenabhängige Ausrichtungparameter von Graphennanoplättchen, dispergiert in verschiedenen Lösungsmitteln. Im Vergleich dazu sind die Orientierungsparameter von reinem 5CB eingezeichnet. Die roten Linien folgen aus den Fitfunktionen, die in Abb. 5.26b eingezeichnet sind. (b) Winkelabhängige Orientierungszeit der Plättchen mit $\beta' = 1^\circ$, s. Gl. 5.27, dispergiert in verschiedenen Lösungsmitteln. Für die Berechnung der Zeit wird nach Gl. 5.27 die Viskosität und die dielektrische Konstante der Lösungsmittel benötigt^[131,132,133].

Wu et al. konnten in ihrer Arbeit den Orientierungsprozess von Graphennanoplättchen, dispergiert in Epoxidharz, bei einer Feldstärke von $2.5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ und einer Frequenz von 10 kHz beobachten, da ihre Plättchen über einen Radius von $\approx 10 \mu\text{m}$ und eine Dicke von $\approx 6 \text{ nm}$ verfügten und nach Gl. 5.20 die minimal benötigte Feldstärke deutlich unterhalb der verwendeten Feldstärke liegt^[12]. Der Orientierungsprozess der Plättchen, dispergiert in Epoxidharz, benötigt nach Wu et al. bei der verwendeten Feldstärke je nach ursprünglicher Orientierung bis zu 15 min, damit die Plättchen parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind, s. Gl. 5.27^[12].

Würden sich die in dieser Arbeit verwendeten Plättchen, dispergiert in Toluol, Ethanol, Isopropanol und Glycerin, bei einer Feldstärke von $2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ orientieren lassen, dann würde der Orientierungsprozess je nach anfänglichem Orientierungswinkel β_0 der Plättchen nach Gl. 5.27 wenige Millisekunden bis maximal $\approx 2 \text{ s}$ für die Plättchen, dispergiert in Glycerin, benötigen, s. Abb. 5.30b.

Aus Abbildung 5.30b wird bestätigt, dass der Orientierungsprozess der Graphennanoplättchen, dispergiert in Toluol, Ethanol und Isopropanol nicht aufgrund der geringen Stabilität der Dispersion, und der damit verbundenen geringen Messzeit, s. Abb. 5.29a, nicht beobachtet werden kann, sondern weil die Feldstärke für einen Orientierungsprozess zu gering war, s. Gl. 5.20.

Die Dispersion der Stäbchen in Glycerin war über einen langen Zeitraum stabil, s. Abb. 5.29b, sodass bei geeigneter Feldstärke und einer Orientierungsdauer von wenigen Sekunden, s. Abb. 5.30b, die Ausrichtung der Plättchen gut beobachtet werden müsste^[12].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die maximal verwendete Feldstärke von $2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ für eine Orientierung der Graphennanoplättchen zu gering war, s. z.B. Abb. 5.29b. Die Orientierung der Plättchen in der 5CB Dispersion findet aufgrund der Wechselwirkung zwischen den Plättchen und dem Direktor des Flüssigkristalls statt, da durch das elektrische Feld das 5CB eine Vorzugsrichtung aufweist, s. Abb. 5.30a, und der Oberflächenverankerungskoeffizient der Plättchen W größer als Null ist.

5.7 Orientierung kontrolliert gewachsener Polymeraggregate

Für sehr lange, zylindrische, kontrolliert gewachsene Polymeraggregate mit einer Länge von a und einer Breite von b , s. Gl. 5.8 - Gl. 5.10 in Kap. 5.2, gilt für die Depolarisationsfaktoren $L_{||,Z} \approx 0$ und $L_{\perp,Z} \approx 0.5$ [26,28]. Das Drehmoment aus Gl. 5.12 wird mit dieser Näherung vereinfacht zu [19,26,28]:

$$M \approx \frac{1}{2} V \sin(2\beta) E_0^2 \epsilon_0 \frac{(\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)^2}{\epsilon_P^* + \epsilon_M^*} \quad (5.45)$$

Die in dieser Arbeit verwendeten, kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate bestehen aus den zwei Diblock Copolymeren PI-b-PFS und PFS-b-PDMS, s. Kap. 4.1, sodass sich die Permittivität der Partikel aus den Permittivitäten der einzelnen Diblock Copolymere $\epsilon_{PI-b-PFS}^*$ und $\epsilon_{PFS-b-PDMS}^*$ zusammensetzt [26,28]:

$$\epsilon_P^* = f_{PI-b-PFS} \epsilon_{PI-b-PFS}^* + f_{PFS-b-PDMS} \epsilon_{PFS-b-PDMS}^* \quad (5.46)$$

$f_{PI-b-PFS}$ und $f_{PFS-b-PDMS}$ geben den jeweiligen Anteil eines Diblock Copolymers im Vergleich zum gesamten Probenvolumen an. Die Permittivitäten der einzelnen Diblock Copolymere setzen sich aus den Permittivitäten der einzelnen Polymere zusammen:

$$\epsilon_{PI-b-PFS}^* = f_{PI} \epsilon_{PI}^* + f_{PFS} \epsilon_{PFS}^* \quad (5.47)$$

$$\epsilon_{PFS-b-PDMS}^* = f_{PFS} \epsilon_{PFS}^* + f_{PDMS} \epsilon_{PDMS}^* \quad (5.48)$$

Da die kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate in einer Mischung aus Hexan und Tetrahydrofuran vorliegen, s. Kap. 4.1, setzt sich die Permittivität der Matrix anteilig aus den Permittivitäten der einzelnen Lösungsmitteln zusammen.

$$\epsilon_M^* = f_{Hexan} \epsilon_{Hexan}^* + f_{THF} \epsilon_{THF}^* \quad (5.49)$$

Die Übergangsfeldstärke $E_{c,p}$ für eine Orientierung der Polymeraggregate lässt sich somit nach folgender Formel berechnen, s. Gl. 5.45 und Gl. 5.21:

$$E_{c,p} \approx \sqrt{\frac{(\epsilon_P^* + \epsilon_M^*) 3k_B T}{V \epsilon_0 (\epsilon_P^* - \epsilon_M^*)^2}} \quad (5.50)$$

Um die Orientierung der kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS, s. Kap. 4.1.1, mittels Röntgenkleinwinkelstreuung unter Feldeinfluss untersuchen zu können, muss die Konzentration an gewachsenen Polymeraggregaten in den Suspensionen aus einer Mischung aus Hexan und THF, die mittels DLS untersucht wurden (1.5 mg/ml), s. Kap. 4.1.2, aufgrund des geringen Elektronendichtekontrastes zwischen den Polymeren und den Lösungsmitteln, vgl. Gl. 3.12, und aufgrund der benötigten nematischen bzw. hexagonalen Phase der zylindrischen Mizellen in der Suspension, s. Abb. 5.32b, auf 117 mg/ml erhöht werden.

Während der Elektronendichtekontrast von z.B. Goldstäbchen, suspendiert in organischen Lösungsmitteln, bei einer Differenz von $\approx 4000 \text{ e/nm}^3$ liegt, unterscheiden sich die Elektronendichten von Polyferrocenylsilan, Polydimethylsiloxan, Polyisopren, Hexan und THF nur um $\approx 180 \text{ e/nm}^3$, sodass die Konzentration der Polymere in den Suspensionen im Vergleich zu den Messungen an Goldstäbchen (wenige mg/ml), s. Kap. 5.5, deutlich erhöht werden muss, um eine ähnliche Statistik an detektierter Intensität zu erhalten.

Zur Herstellung der Polymeraggregate in einer Mischung aus Hexan und THF mit einer Konzentration von 117 mg/ml wurde nach Beenden des Wachstumsprozesses der definiert gewachsenen, zylindrischen

Mizellen mit einer Länge und Breite von 760 nm bzw. 60 nm, s. Abb. 4.19b, eine definierte Menge an Hexan und THF evaporiert.

Die gestreute Intensität der zylindrischen Mizellen definierter Länge bei verschiedenen Frequenzen des Wechselfeldes und bei unterschiedlichen Feldstärken ist in Abb. 5.31 dargestellt. Da die Länge und die Breite der zylindrischen Mizellen (760 nm, 60 nm) außerhalb des betrachteten q -Bereichs den Abfall der Streukurve beeinflussen, s. Abb. 5.31, Gl. 5.36 und Gl. 5.37, wurde darauf verzichtet, an die aufgenommenen Intensitäten abhängig vom Streuvektor, s. Abb. 5.31, ein Modell zur Beschreibung von Zylindern, s. Gl. 3.12, anzupassen. Die streuvektorabhängige Intensität in Abb. 5.31 verfügt über eine Steigung von

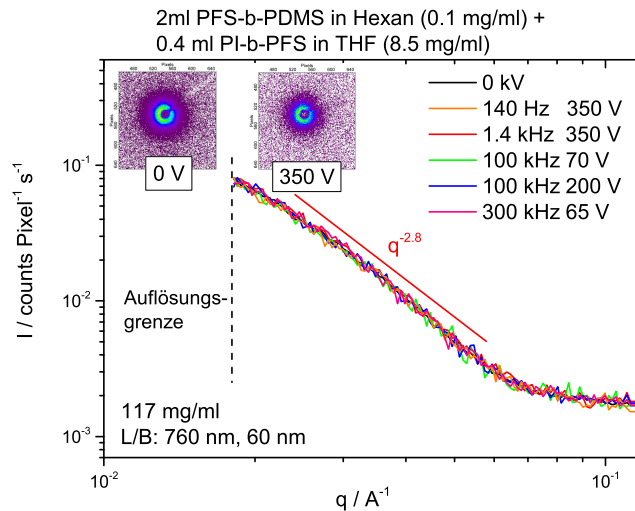


Abbildung 5.31.: Gemessene Intensitäten der zylindrischen Mizellen mit einer Länge von 760 nm und einer Breite von 60 nm bei verschiedenen Spannungen und Frequenzen.

$I(q) \approx q^{-2.8}$. Verglichen zu den theoretischen Streukurven von Kugeln, Zylindern und Plättchen, s. Abb. 5.12a - Abb. 5.13, ist nicht eindeutig identifizierbar, welche Art von Streuung in Abb. 5.31 detektiert wurde. Vorstellbar ist, dass sich in der Probe Aggregate von mehreren zylindrischen Mizellen gebildet haben. Diese würden wie sphärische Objekte eine Intensitäts- q -Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-4}$ aufweisen, s. Kap. 5.5. Aufgrund der Größe der Zylinder (760 nm, 60 nm) würden die Zylinderaggregate jedoch bei viel kleineren q -Bereichen die Streukurve beeinflussen als in dem q -Bereich, der in Abb. 5.31 dargestellt ist.

Würden sich in der Probe zusätzlich zu den kontrolliert gewachsenen zylindrischen Mizellen ebenfalls nicht gewachsene PFS-b-PDMS Keime befinden, würden diese ebenfalls eine Streuung von q^{-4} erzeugen. Allerdings kann das Vorhandensein von nicht gewachsenen PFS-b-PDMS Keimen durch Ergebnisse aus TEM- und dynamischen Lichtstreuungen an den kontrolliert gewachsenen Polymeraggregaten, s. Kap. 4.1.1, (nahezu) ausgeschlossen werden.

Stattdessen wird davon ausgegangen, dass die detektierte Intensität in Abb. 5.31 eine Abhängigkeit von $I(q) \approx q^{-4}$ aufweist, da zylindrische Partikel in dem q -Bereich von $> q_R$, s. Abb. 5.12b und Gl. 5.37, über eine q -Abhängigkeit der Minima und Maxima im Formfaktor von q^{-4} verfügen. In Abb. 5.31 können aufgrund der Polydispersität der definiert gewachsenen zylindrischen Mizellen von $\approx 15\%$, s. Kap. 4.1.1, jedoch keine Minima und Maxima erkannt werden.

In Abbildung 5.31 sind die aufgenommenen Detektorbilder der Polymeraggregate ohne Feldeinfluss und bei 350V/2mm dargestellt. Es zeigt sich, dass in beiden Fällen eine isotrope Streuung vorliegt. Dies spiegelt sich in den feldstärkenabhängigen Ausrichtungsparameter, die nach Gl. 5.30 und Gl. 5.31 berechnet wurden, wider, s. Abb. 5.32a: Für alle Feldstärken bei unterschiedlichen Frequenzen findet keine Orientierung der zylindrischen Aggregate statt. Nach Gl. 5.50 lässt sich die Übergangsfeldstärke

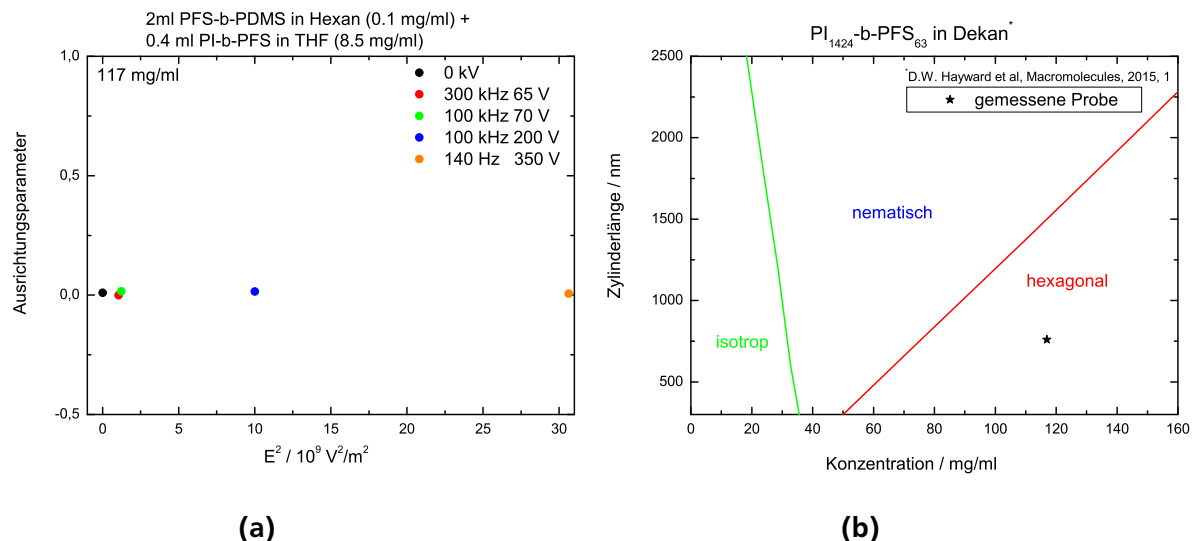


Abbildung 5.32.: (a) Ermittelte Ausrichtungparameter nach Gl. 5.30 und Gl. 5.31 abhängig von E^2 der definiert gewachsenen Zylindern mit einer Länge und Breite von 760 nm bzw. 60 nm. Die Fehler des Ausrichtungparameters von 8 % liegen innerhalb der Messpunkte. (b) Isotrope, nematische und hexagonale Phasen der zylindrischen Mizellen in Suspension abhängig von der Zylinderlänge und der Konzentration für $\text{PI}_{1424}\text{-b-PFS}_{63}$ nach Hayward et al.^[16]. Der schwarze Stern ergibt sich aus den zylindrischen Mizellen, die während dieser Arbeit untersucht wurden, s. (a).

für eine Orientierung der zylindrischen Aggregate berechnen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass sich die Permittivitäten in Gl. 5.50 aus einer Mischung von Lösungsmitteln (THF + Hexan) und einer Mischung an verschiedenen Polymeren (PI, PFS, PDMS), s. Gl. 5.46 - Gl. 5.49, ergeben.

Die Übergangsfeldstärke für die zylindrischen Mizellen mit einer Länge von 760 nm und einer Breite von 60 nm in einer Mischung aus 17 % THF und 83 % Hexan (Volumenanteil) liegt nach Gl. 5.50 bei $\approx 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Damit ist die benötigte Feldstärke für eine Orientierung um einen Faktor 10 höher, als die maximal einstellbare Feldstärke von $2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, s. Kap. 5.1.

Zusätzlich sorgt das Tetrahydrofuran durch seinen hohen dielektrischen Verlust, s. Kap. 6 und Gl. 5.43, dafür, dass sich die Temperatur der Suspension erhöht und dementsprechend eine noch höhere Feldstärke für eine Orientierung der Zylinder benötigt wird, s. Gl. 5.50.

Hayward und Gilroy et al. zeigen in ihren Arbeiten die Orientierung von zylindrischen, definiert gewachsenen Polymeraggregaten, detektiert mittels Synchrotron-Röntgenweitwinkelstreuung bei Feldstärken von $4 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ und einer Frequenz von 1 kHz^[15,16]. Diese Feldstärke ist nach Gl. 5.50 minimal höher als die benötigte Feldstärke für diese zylindrischen Mizellen. Zusätzlich ist zu beachten, dass in den von Hayward und Gilroy et al. betrachteten Suspensionen THF lediglich einen Volumenanteil von $\approx 5 \%$ aufweist, was den Wärmeeintrag in den Suspensionen im Vergleich zu der in dieser Arbeit verwendeten Suspension verringert^[15,16].

Hexan wird während des Herstellungsprozesses der zylindrischen Mizellen definierter Länge in diesen Arbeiten durch Dekan ersetzt^[15,16]. Dekan ist wie Hexan ein selektives Lösungsmittel für Polyferrocenylsilan, sodass die zylindrischen Mizellen definierter Länge bestehen bleiben.

Wird die Konzentration der zylindrischen Mizellen in Dekan (+ THF) variiert, dann treten in der Suspension unterschiedliche Phasen auf^[16]. In Abbildung 5.32b ist für ein Blocklängenverhältnis von PI-b-PFS + PFS-b-PDMS Kernen das Längen-Konzentrationsphasendiagramm dargestellt^[16].

Für geringe Konzentrationen an Block Copolymeren in Dekan liegt eine isotrope Verteilung der zylindrischen Mizellen vor, s. Abb. 5.32b. Wird die Konzentration erhöht, dann bildet sich, ähnlich wie in einem Flüssigkristall, eine nematische Phase aus. Eine hexagonale Struktur der zylindrischen Teilchen

liegt bei einer hohen Konzentration von PI-b-PFS in Dekan (mg/ml) vor,^[16]. Welche Phase bei welcher Konzentration vorliegt, hängt von der Zylinderlänge und dem Aspektverhältnis der Zylinder ab. Zusätzlich ändert sich das Phasen-Konzentrationsdiagramm mit der Blocklänge der einzelnen Polymere des Diblock Copolymers PI-b-PFS. 640 nm lange PI₆₃₇-b-PFS₅₃-Zylinder streuen beispielsweise bei einer Konzentration von 25 mg/ml in Dekan isotrop^[16]. Die nematische Phase äußert sich bei 50 mg/ml in einem anisotropen Streubild. PI-b-PFS, gelöst in Dekan, mit einer Konzentration von 75 mg/ml, besitzt eine hexagonale Struktur, welche durch *Debye-Scherrer* Ringe im Streubild sichtbar wird,^[16]. Hayward et al. konnten die hexagonale Struktur anhand der deutlich erkennbaren Strukturpeaks, die sich aus der gestreuten Intensität aufgetragen gegen q ergeben, identifizieren.

Verglichen zu den Ergebnissen von Hayward et al.^[16] müssten die in dieser Arbeit verwendeten zylindrischen Mizellen mit einer Länge von 760 nm und einer Konzentration von 117 mg/ml, s. schwarzer Stern in Abb. 5.32b, eine hexagonale Struktur aufweisen. Da jedoch ein isotropes Streubild, s. Abb. 5.31, detektiert wird, könnte das Aspektverhältnis der gewachsenen Zylinder dafür sorgen, dass keine hexagonale Struktur bei der verwendeten Konzentration vorliegt.

Bei feldstärkenabhängigen Messungen zeigt sich in den Arbeiten von Hayward et al.^[15,16,20], dass sich nur die zylindrischen Mizellen, die in der nematischen Phase vorliegen, s. Abb. 5.32b, orientieren lassen, wenn die angelegte Feldstärke höher ist als die für eine Orientierung minimal benötigte Feldstärke.

Für die in dieser Arbeit verwendeten zylindrischen Polymeraggregate mit einer Länge von 760 nm und einer Breite von 60 nm wäre für feldstärkenabhängige Messungen eine Konzentration von 40–50 mg/ml notwendig, damit sich die Probe in der nematischen Phase befindet, s. Abb. 5.32b. Dennoch wäre die maximal erreichbare Feldstärke von $2 \cdot 10^5$ V/m für eine Orientierung zu gering. Bei dieser Feldstärke würde nach Gl. 5.50 eine Orientierung der zylindrischen Mizellen stattfinden, wenn diese über eine Länge von $> 100 \mu\text{m}$ verfügen würden. Zusätzlich müsste nach dem Herstellungsprozess der Anteil an THF in der Suspension verringert werden^[15,16,20]. Aufgrund der benötigten, großen Mengen an den Diblock Copolymeren PFS-b-PDMS und PI-b-PFS für die Herstellung solcher Zylinder wurde im Rahmen dieser Arbeit auf die Herstellung verzichtet.

5.8 Zusammenfassung

In Kapitel 5 wurde die statische Struktur verschiedener Probensysteme, gemessen mittels Röntgenkleinwinkelstreuung, vorgestellt. Die streuvektorabhängigen Intensitäten der verschiedenen Proben lassen sich mit den Formfaktormodellen aus Kap. 3.1.1 beschreiben. Aus den Modellen kann die jeweilige Breite (und Länge) der Goldnanostäbchen und der Graphennanoplättchen ermittelt werden. Die Goldnanostäbchenbreite stimmt mit Ergebnissen aus TEM- und DLS-Messungen überein, s. Kap. 4.2.1 und Kap. 6.3.

Bei den feldstärkenabhängigen SAXS-Messungen mit einer maximal verwendeten Feldstärke des äußeren elektrischen Feldes von $\approx 2 \cdot 10^5$ V/m, s. Kap. 5.1, wurde festgestellt, dass keine Orientierung der kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate, s. Kap. 5.7, der Goldnanostäbchen, s. Kap. 5.5, und der Graphennanoplättchen, s. Kap. 5.6, in Suspension erzeugt werden konnte. Der Grund dafür liegt darin, dass die thermische Energie größer war als die Energie, die für eine Drehung bzw. Ausrichtung der Partikel benötigt wurde, s. Kap. 5.2.

Im Gegensatz dazu konnte durch das äußere elektrische Feld eine Orientierung des Flüssigkristalls 5CB, welcher in der nematischen Phase vorlag, erzeugt werden, s. Kap. 5.4. Der feldstärkenabhängige Verlauf des Ausrichtungsparameters von 5CB lässt sich mit dem Modell in Gl. 5.33 beschreiben, s. Abb. 5.11. Die maximale Ausrichtung von $P \approx 0.3$ wurde bei einer angelegten Spannung von $25 \text{ V} < V < 50 \text{ V}$, s. Kap. 5.4, erreicht. Diese Ausrichtung ist reversibel durch das An- und Abschalten des elektrischen Feldes schaltbar.

Durch den Oberflächenverankerungskoeffizienten von $W > 0$ war es möglich, Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB, unter Feldeinfluss auszurichten. Diese Ausrichtung der Plättchen wird durch die Vorzugsrichtung des Flüssigkristalldirektors im elektrischen Feld hervorgerufen, s. Kap. 5.6, da die freie

Energiedichte F minimal ist, wenn der Normalenvektor der Plättchen \vec{b} und der Direktor \vec{n} zueinander senkrecht sind, s. Gl. 4.23. Findet eine Ausrichtung der Plättchen und des Flüssigkristalls unter Feldeinfluss statt, zeigt sich im Detektorbild die anisotrope Streuung von 5CB Dimeren und senkrecht dazu die anisotrope Streuung der Dicke von ausgerichteten Graphennanoplättchen, s. Abb. 5.27. Nach Abschalten des Feldes war nach ≈ 10 Minuten das ursprüngliche, isotrope Detektorbild der Plättchen wieder erkennbar.



6 Dynamik im äußeren elektrischen Feld

Die *Brownsche* Dynamik anisotroper Partikel kann mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht werden, s. Kap. 1 und Kap. 3.2. Anhand von dynamischen Lichtstreuemessungen ohne und mit Feldeinfluss soll geklärt werden, wie das äußere elektrische Feld die freie Diffusion der Partikel, s. Kap. 3.2, beeinflusst und ob eine Teilchenorientierung in den Suspensionen aufgrund des elektrischen Feldes stattfindet. In Kapitel 6.2 wird ein Modell zur Beschreibung der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ vorgestellt, s. Gl. 6.5.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen der statischen Struktur elektrisch orientierter Partikel, s. Kap. 2 und Kap. 5, beschäftigen sich nur wenige Arbeiten in der Literatur mit der Dynamik von elektrisch orientierten Proben^[134,135,136,137,138].

Price et al. haben Polystyrolketten, suspendiert in THF, unter Feldeinfluss mittels DLS untersucht und konnten dabei ein deutliches Beschleunigen der Relaxationszeit abhängig vom elektrischen Feld beobachten^[134]. Wang et al. konnten ebenfalls eine Relaxationszeitenbeschleunigung abhängig von der Feldstärke bei Polystyrolketten, suspendiert in THF, feststellen^[135,136]. Zusätzlich konnten sie zeigen, dass der Streckungsparameter β , s. Gl. 3.43, abhängig von der Feldstärke größer als 1 wird^[135,136]. Eine genaue Erklärung für diesen Effekt wurde allerdings nicht geliefert.

Giacomelli et al. haben unterschiedliche Block Copolymerlösungen und PMMA Kugeln unter dem Einfluss des elektrischen Feldes untersucht^[137,138]. Es zeigt sich, dass die Änderung der Relaxationszeit abhängig von dem verwendeten Lösungsmittel ist. In THF war ein deutlicher Anstieg der Relaxationszeit zu beobachten, während in Dimethylformamid kein Effekt beobachtbar war^[137,138].

Um den feldstärkenabhängigen Effekt von Partikeln, suspendiert in THF, erklären zu können, werden in Kapitel 6.2 die Ergebnisse von feldstärkenabhängigen Lichtstreuemessungen an Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, diskutiert.

6.1 Experimenteller Aufbau feldabhängiger DLS-Messungen

Für feldstärkenabhängige Lichtstreuemessungen wurde ein Kondensator konstruiert, s. Abb. 6.1, der in die Glasküvette eingesetzt werden kann, s. Kap. 3.2.4. Durch den Kondensator innerhalb der Glasküvette ist es möglich, dass das elektrische Feld *in situ* auf die Probe wirken kann, während eine Lichtstreuung durchgeführt wird. Die Kondensatorplatten bestehen aus dünnen Messingplättchen. An den Platten sind zwei Drähte angebracht, sodass über diese Spannung an die Kondensatorplatten angelegt werden kann. Die Drähte und Plättchen sind nur wenige Millimeter dick, damit sich so wenig „Fremdmaterial“ wie möglich in der Glasküvette befindet, um zu verhindern, dass es Störreflektionen gibt. Im Gegensatz zu dem Röntgenstreukondensator, Abb. 5.1, kann der Plattenabstand dieses Kondensators zwischen 3 – 5 mm variiert werden. Die Untergrenze des Plattenabstandes von 3 mm sorgt dafür, dass keine Lichtstreuereflexe des Laserstrahles an den Messingkondensatorplatten erzeugt werden können. Das elektrische Wechselfeld wird, wie bei Röntgenstreuung beschrieben, s. Kap. 5.1, mittels Frequenz- und Spannungsgenerator und einem Verstärker erzeugt.

Da in der Lichtstreuanlage im Gegensatz zu der Röntgenstreuanlage, s. Kap. 5.1, kein Vakuum während der Messungen erzeugt werden muss, kann während den feldstärkenabhängigen Lichtstreuemessungen eine maximale Feldstärke von $5 \cdot 10^5$ V/m auf die Teilchensuspensionen wirken (maximale Feldstärke bei SAXS-Messungen: $2 \cdot 10^5$ V/m, s. Kap. 5.1). Ein Großteil der feldstärkenabhängigen Messungen wurde bei einer Frequenz von 140 Hz durchgeführt, da in der Literatur häufig Frequenzen zwischen 100 Hz und 1 kHz für feldstärkenabhängige Messungen gewählt wurden^[15,16,139].

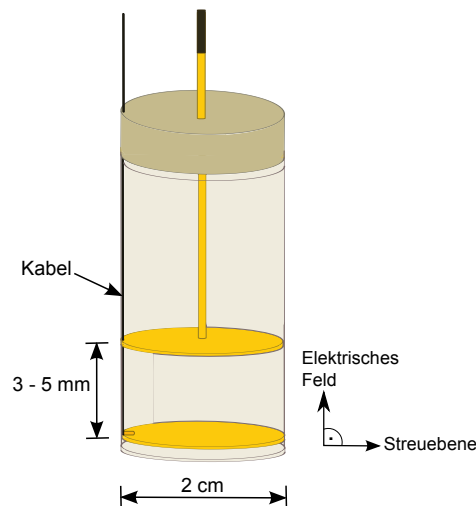


Abbildung 6.1.: Speziell entwickelter Kondensator mit variablem Plattenabstand innerhalb einer Glasküvette.

6.2 Polystyrolkugeln unter Feldeinfluss als Modell

Anhand von Messungen an Polystyrolkugeln (C_8H_8), suspendiert in Tetrahydrofuran (0.01 wt%), soll geklärt werden, wieso eine THF-Suspension die feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen beeinflusst und mit welchem Modell sich die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen unter Berücksichtigung aller auftretender Effekte (z.B. Diffusion und Konvektion) beschreiben lassen. Dazu werden die feldstärkenabhängigen Messungen mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen ^[134,135,136,137,138,140,141].

Das Modell zur Beschreibung der Intensitätsautokorrelationsfunktionen soll global auf die gemessenen Autokorrelationsfunktionen verschiedener Partikel unter Einfluss eines elektrischen Feldes angewendet werden können, damit der feldstärkenabhängige Einfluss (wie eine mögliche Orientierung der Teilchen) auf anisotrope Teilchen in Suspensionen untersucht werden kann.

Um den hydrodynamischen Radius der Polystyrolkugeln bei Raumtemperatur zu bestimmen, werden diese ohne Feldeinfluss mittels dynamischer Lichtstreuung untersucht. Der hydrodynamische Radius wird nach Gl. 3.52 aus dem Translationsdiffusionskoeffizienten ermittelt. Der Translationsdiffusionskoeffizient D_{trans} ergibt sich aus der Beschreibung der winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 4.5, s. Abb. 6.2. Aus der Cumulantenentwicklung, s. Gl. 3.48, ergibt sich für die Polystyrolkugeln eine Polydispersität von 3.8 %.

Wirkt ein elektrisches Feld auf die Polystyrolkugeln in THF, dann verschieben sich die Intensitätsautokorrelationsfunktionen spannungsabhängig zu kleineren Zeiten. In Abb. 6.3 sind die spannungsabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 90° in der VV-Geometrie, aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Abfälle der Intensitätsautokorrelationsfunktionen mit größerer Feldstärke „steiler“ werden, s. Abb. 6.3. Wird das angelegte elektrische Feld wieder abgeschaltet, dann gleicht der Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion dem Abfall, der ohne Feldeinfluss aufgenommen wurde, s. Abb. 6.3. Die Relaxationszeitenbeschleunigung der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, findet demnach reversibel statt.

Der Streckungsparameter β , ermittelt aus den KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.43, nimmt feldstärkenabhängig zu, s. Abb. 6.3 und Abb. 6.4a. Während kein Feld auf die Probe wirkt, liegt β bei 0.99. Liegt eine Feldstärke an den Kondensatorplatten, die einen Abstand von 5 mm besitzen, an, dann wird der Streckungsparameter deutlich größer als eins und verfügt bei 2.5 kV über einen Maximalwert von $\beta = 1.25$, s. Abb. 6.4a. Dieser Effekt der Erhöhung des Streckungsparameters tritt bei allen gemessenen Streuwinkeln gleichermaßen auf und stimmt mit Literaturergebnissen überein ^[134,135,136,137,138]. Die inverse Relaxati-

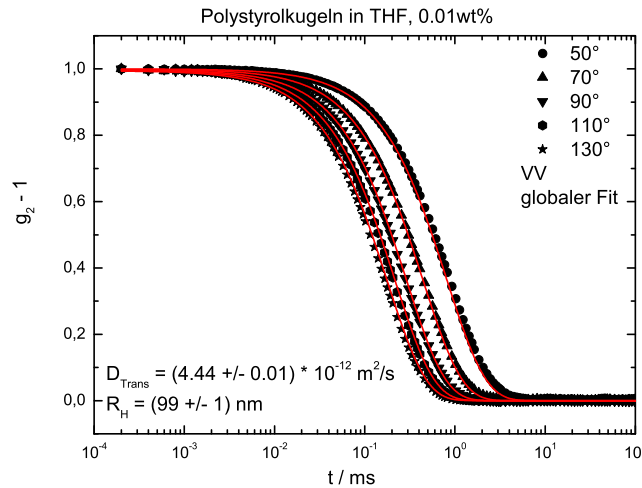


Abbildung 6.2.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF (0.01 wt%); globale Fitfunktion, s. Gl. 4.5, ist als rote Linien dargestellt.

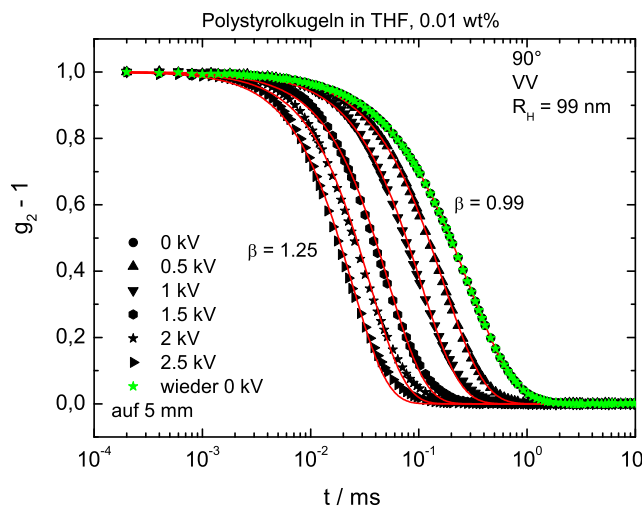


Abbildung 6.3.: Spannungsabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF (0.01 wt%), gemessen bei 90 °; KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.43, sind als rote Linien angegeben.

onszeit aufgetragen gegen den quadrierten Streuvektor von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, für unterschiedliche Spannungen ist in Abb. 6.4b dargestellt. Für die Messung ohne Einfluss des elektrischen Feldes gibt es einen linearen Zusammenhang zwischen der Relaxationsrate und q^2 , s. Gl. 3.45. Die Steigung der linearen Ursprungsgerade gibt den Translationsdiffusionskoeffizienten an, s. Gl. 3.45. Dieser stimmt mit dem Diffusionskoeffizienten, ermittelt aus dem globalen Fitmodell, s. Gl. 4.5, überein, s. Abb. 6.2.

Wirkt ein elektrisches Feld auf die Polystyrolkugeln, dann liegt weiterhin ein linearer Zusammenhang zwischen den Relaxationsraten $\langle \tau \rangle^{-1}$ und q^2 vor, allerdings besitzen die Ausgleichsgeraden einen spannungsabhängigen, positiven y-Achsenabschnitt und sind keine Ursprungsgeraden mehr, s. Abb. 6.4b. In Abb. 6.4b ist deutlich zu erkennen, dass die Steigung der Geraden mit der angelegten Spannung größer wird.

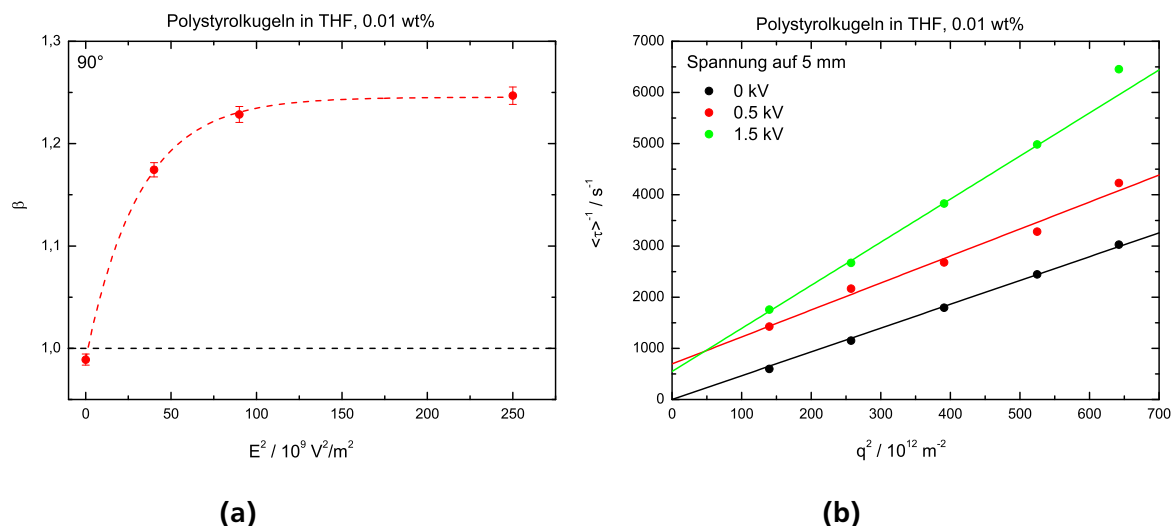


Abbildung 6.4.: (a) Spannungsabhängiger Streckungsparameter von Polystyrolkugeln in THF, gemessen bei 90° . Die rote gestrichelte Linie dient als Guideline.
(b) Inverse Relaxationszeit aufgetragen gegen q^2 für drei spannungsabhängige Messungen.

Dieses Verhalten der inversen Relaxationszeiten abhängig vom quadrierten Streuvektor wurde bereits von Giacomelli et al. bei feldstärkenabhängigen Messungen an PMMA Kugeln, suspendiert in THF, beobachtet^[137,138], und tritt auf, wenn der Streckungsparameter $\beta > 1$ ist, der in die Berechnung der mittleren Relaxationszeit, s. Gl. 3.44, eingeht.

Die größere Steigung der Geraden, s. Abb. 6.4b, würde für die Polystyrolkugeln bedeuten, dass diese abhängig von der Feldstärke deutlich schneller diffundieren, sobald sie einem elektrischen Feld ausgesetzt werden.

Die Ausgleichsgeraden der Relaxationsraten, die spannungsabhängig einen positiven y-Achsenabschnitt erhalten, s. Abb. 6.4b, deuten daraufhin, dass die Bewegung der Polystyrolkugeln in Tetrahydrofuran unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes nicht mehr (nur) diffusiv stattfindet, da der Zusammenhang der inversen Relaxationszeit abhängig von dem Quadrat des Streuvektors über die Translationsdiffusion, s. Gl. 3.45, nicht mehr gilt.

6.2.1 Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung

Ein Beispiel für eine nicht diffusive Bewegung ist die gerichtete (ballistische) Bewegung. Diese kann z.B. durch in der Suspension auftretende Konvektion erzeugt werden. Thermische Konvektion tritt durch eine lokale Temperaturerhöhung in der Suspension auf.

Wirkt ein elektrisches Feld auf ein Lösungsmittel mit einem hohen dielektrischen Verlust, s. Abb. 6.5, dann wird Wärme erzeugt, s. Gl. 5.43. Es zeigt sich, dass THF einen um Größenordnungen höheren, frequenzabhängigen dielektrischen Verlust aufweist als z.B. Hexan oder Chloroform, s. Abb. 6.5. Nach Gleichung 5.43 bedeutet dies, dass durch ein angelegtes elektrisches Feld deutlich mehr Wärme durch den dielektrischen Verlust in THF als in Hexan erzeugt wird. Die erzeugte Wärme wirkt auf das komplette Suspensionsvolumen. Durch diesen Effekt erhöht sich demnach die Temperatur im Inneren der Suspension und es tritt thermische Konvektion auf.

Die inverse Relaxationszeit hängt bei ballistischen Bewegungen nicht von q^2 (diffusiv), sondern von q^1 ab und der Streckungsparameter β ändert seinen Wert von 1 (diffusiv) auf 2^[142].

Aschinger et al. haben in ihrer Arbeit Schmutzpartikel in einem Plasma betrachtet^[142,143]. Diese Partikel führen neben den Diffusionsprozessen ebenso ballistische Bewegungen durch. Treten beide Bewegungs-

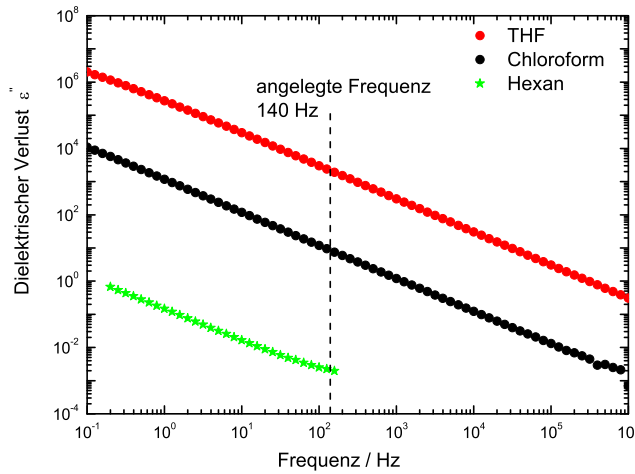


Abbildung 6.5.: Dielektrischer Verlust ϵ'' verschiedener Lösungsmittel bestimmt mittels dielektrischer Spektroskopie.

arten auf derselben Zeitskala auf, dann findet eine Überlagerung statt und die Prozesse können nicht voneinander getrennt betrachtet werden^[142,143]. Bei einer Überlagerung von ballistischer und diffusiver Bewegung gilt für die inverse Relaxationszeit folgender Zusammenhang:

$$\frac{1}{\langle \tau \rangle} \sim q^{1 < z < 2} \quad (6.1)$$

z gibt den Exponenten des Streuvektors an.

Diese Bewegungsüberlagerung konnte J. Gabriel ebenfalls in seinem Probensystem aus Polystyrolkugeln in kaltem Propandiol erzeugen^[56]. Mittels Multispeckle Photonenkorrelationsspektroskopie hat er Korrelationen aufgenommen, während die Probe einem Temperaturgradienten ausgesetzt war. Der Gradient sorgt dafür, dass die Kugeln neben der Diffusionsbewegung eine gerichtete Bewegung aufgrund von Konvektion durchführen können. Durch definiertes Verschieben des Streuvolumens während der Korrelationsaufnahme lässt sich dieser Effekt ebenfalls beobachten.

Um zu überprüfen welche Bewegungsform (diffusiv oder ballistisch) vorliegt, können die Intensitätsautokorrelationen gegen qt und gegen q^2t aufgetragen werden^[142]. Da für die diffusive Bewegung die Korrelationsfunktionen mit q^2t skalieren, müssen die Autokorrelationsfunktionen verschiedener Winkel identisch sein, wenn sie gegen q^2t dargestellt werden. Bewegen sich die Teilchen dagegen gerichtet, dann muss sich eine identische Funktion von $g_2 - 1$ aufgetragen gegen qt ergeben. In den Abbildungen 6.6a und Abb. 6.6b sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen verschiedener Winkel von Polystyrolkugeln in THF, gemessen ohne Feldeinfluss, gegen qt bzw. q^2t aufgetragen. Während sich der Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen in Abb. 6.6a deutlich winkelabhängig unterscheidet, sind die Korrelationsfunktionen in Abb. 6.6b identisch. Somit findet ohne Feldeinfluss eine freie Diffusion der Kugeln, suspendiert in THF, statt.

Wirkt ein elektrisches Feld auf die Polystyrolkugeln in THF (1.5 kV auf 5 mm Plattenabstand), dann ändert sich die Bewegungsform der Teilchen, s. Abb. 6.7a und Abb. 6.7b. Eine rein ballistische Bewegungsform liegt nicht vor, da die Korrelationsfunktionen in Abb. 6.7a nicht identisch sind. Eine Varianz im Abfall von $g_2 - 1$ gegen q^2t in Abb. 6.7b deutet jedoch auch darauf hin, dass die Kugeln nicht nur diffundieren.

Um die genaue Abhängigkeit der inversen Relaxationszeit vom Streuvektor ermitteln zu können, wird

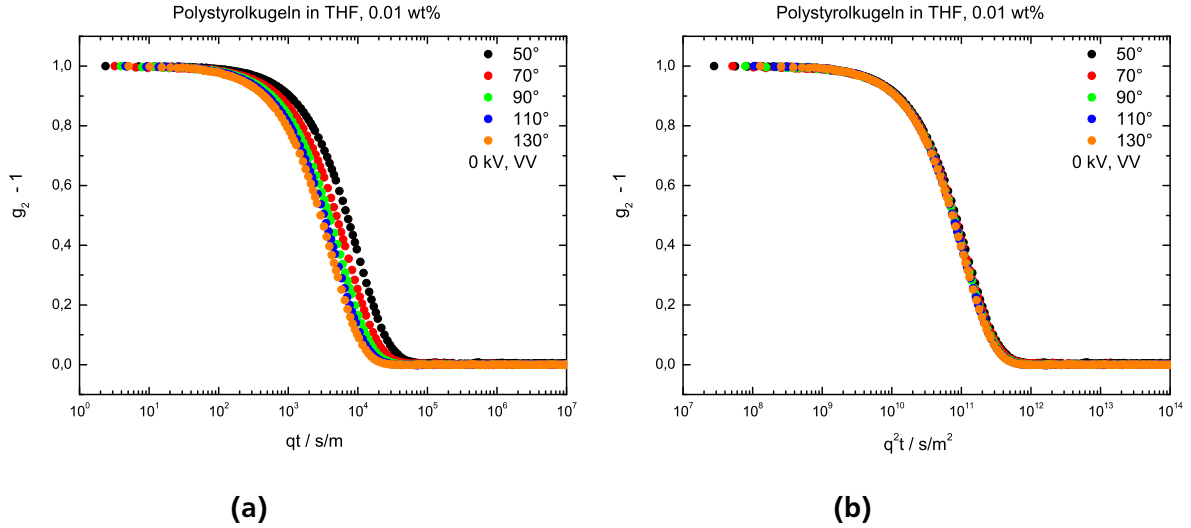


Abbildung 6.6.: Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, aufgetragen gegen
(a) qt bei 0 kV.
(b) q^2t bei 0 kV.

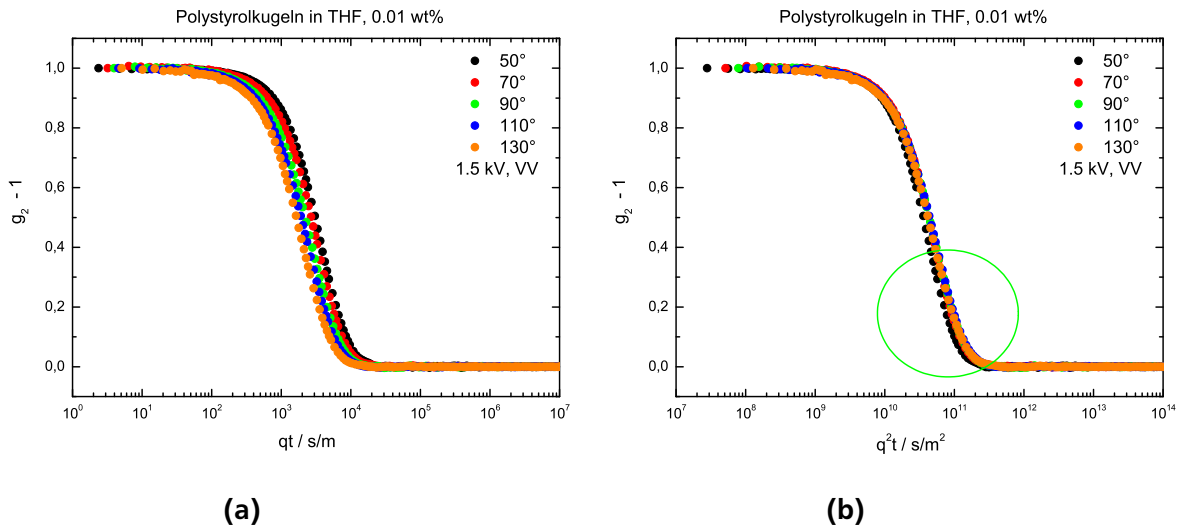
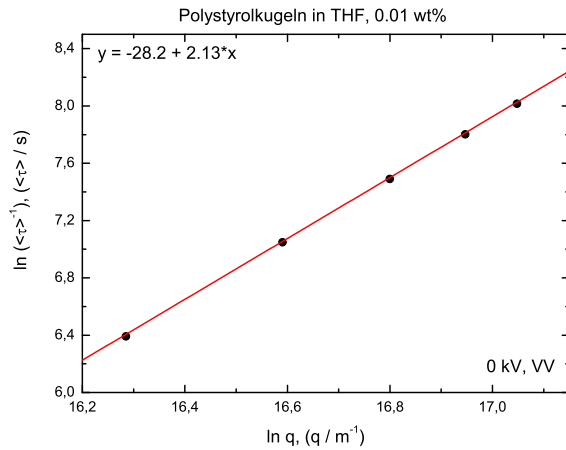


Abbildung 6.7.: Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, aufgetragen gegen
(a) qt bei 1.5 kV.
(b) q^2t bei 1.5 kV.

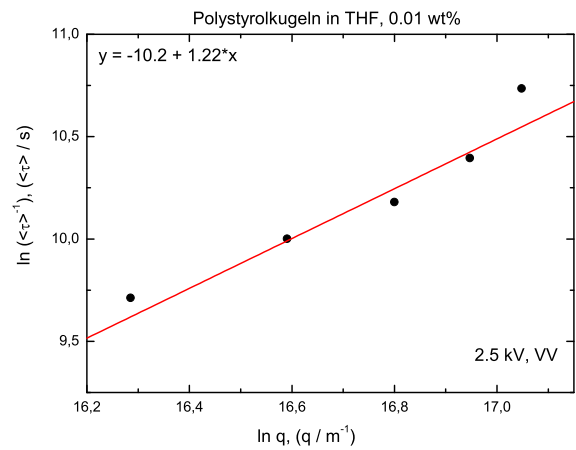
der Logarithmus der Relaxationsrate gegen den Logarithmus von q aufgetragen, denn es gilt nach Gl. 6.1:

$$\ln\left(\frac{1}{\langle\tau\rangle}\right) \sim z \cdot \ln(q) \quad (6.2)$$

Eine diffusive Bewegung liefert ein z von 2. Eine ballistische Bewegung verfügt über ein z von 1. In den Abbildungen 6.8a und Abb. 6.8b werden die berechneten Exponenten, die sich jeweils aus der Steigung einer Ausgleichsgeraden ergeben, für Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, ohne Feldeinfluss ($z = 2.13$) und bei einer Spannung von 2.5 kV ($z = 1.22$) dargestellt. Es zeigt sich, dass die Steigung der Geraden



(a)



(b)

Abbildung 6.8.: Bestimmung des Exponenten z vom Streuvektor, s. Gl. 6.2, um damit die Bewegungsform der Polystyrolkugeln ermitteln zu können;

(a) gemessen bei 0 kV.

(b) gemessen bei 2.5 kV.

unter Feldeinfluss geringer ist als ohne Feldeinfluss. Da jedoch z nicht auf 1 abfällt, sondern einen Wert zwischen eins und zwei annimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die Polystyrolkugeln unter Feldeinfluss eine Überlagerung von diffusiver und gerichteter Bewegung durchführen.

In Abb. 6.9 sind die q -Abhängigkeiten der feldabhängigen Messungen an Polystyrolkugeln in THF dargestellt. Für die Messung ohne elektrischen Einfluss ist der Exponent z des Streuvektors ≈ 2 , was für eine

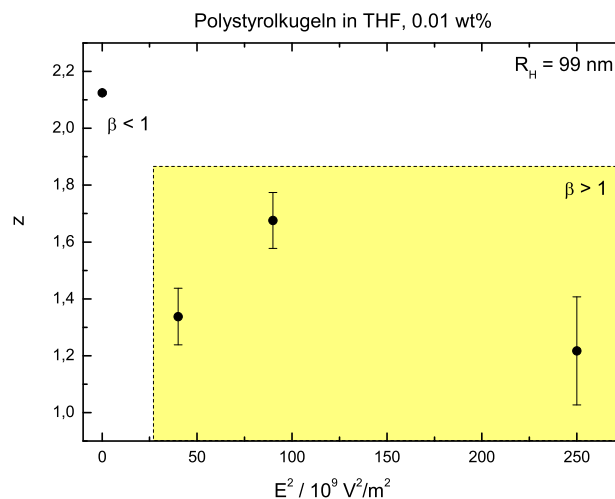


Abbildung 6.9.: Abhängigkeit des Exponenten z , s. Gl. 6.2, vom Quadrat der elektrischen Feldstärke.

rein diffusive Bewegung spricht, s. Abb. 6.9. Die Abweichung von q^2 lässt sich durch die Verteilung der Relaxationszeiten τ und Streckungsparameter erklären, die die mittlere, inverse Relaxationszeit $\langle \tau \rangle^{-1}$ beeinflussen und damit die Steigung der Ausgleichsgeraden leicht verändern kann, s. Abb. 6.8a. Bei dieser Messung ist $\beta < 1$, s. Abb. 6.9.

In dem gelb markierten Bereich in Abb. 6.9 variiert q^z zwischen $z = 1.2$ und $z = 1.7$. Der Streckungsparameter β ist in diesem Bereich größer als 1.

6.2.1.1 Beschreibung der Überlagerung diffusiver und ballistischer Bewegung

Da bei den feldstärkenabhängigen Messungen der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, eine Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung auftritt, s. Kap. 6.2, wird für die Beschreibung der spannungsabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ das von Chowdhury, Taylor, Sorensen et al. entwickelte Modell für eine Betrachtung von gleichzeitig auftretender ballistischer und diffusiver Bewegung^[140,141] verwendet.

Chowdhury et al. haben die gestreute Intensität (ohne Feldeinfluss) detektiert, während sich Polystyrolkugeln in Wasser sowohl ungerichtet durch *Brownsche* Molekularbewegung als auch gerichtet durch Fließen des Probenvolumens bewegt haben^[140]. Für die Berechnung der homodynen Autokorrelationsfunktion haben sie wegen der gerichteten Bewegung der Teilchen durch den Laserstrahl das symmetrische *Gausssche* Strahlenprofil des Laserstrahls $P(r) = E_0 \exp(-r^2/w^2)$ ^[140] mit einer Wellenfront in dem Streuvolumen (Diffusion der Teilchen), s. Kap. 3.2, addiert^[140,141]. w gibt den Radius des Laserstrahles an.

Für die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ ergibt sich unter der Voraussetzung, dass die Teilchen untereinander nicht interagieren, folgender Zusammenhang^[140] (homodyne Streuung), vgl.^[53]:

$$g_2 - 1 = A_1 \cdot \exp(-2D_{\text{trans}}q^2t) \exp\left(\frac{-v^2t^2}{w^2}\right) + (1 - A_1) \cdot \exp\left(\frac{-v^2t^2}{w^2}\right) \quad (6.3)$$

v ist die Fließgeschwindigkeit der Teilchen orthogonal zum Laserstrahl und A_1 gibt die Amplitude der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktion an. Wäre die Anzahl der Streuer N in der Suspension sehr groß ($N \rightarrow \infty$), wäre der 2. Summand in Gl. 6.3 gleich Null^[140].

Im Gegensatz zu einer rein diffusiven Bewegung, s. Gl. 3.32, erfährt ein Teilchen in der Umgebung vom Ort \vec{r} eine Verschiebung $\Delta\vec{r}'(t)$, die sich aus dem diffusiven, s. Gl. 3.32, und dem translativen (gerichteten) Faktor zusammensetzt, wenn beide Bewegungsarten gleichzeitig auftreten^[140]:

$$\Delta\vec{r}'(t) = vt + \Delta\vec{r}(t) \quad (6.4)$$

Die normierte Intensitätsautokorrelationsfunktion, s. Gl. 6.3, setzt sich somit aus der Summe beider Bewegungsarten zusammen. Berücksichtigt man den Strahlenverlauf, der durch eine Linse fokussiert

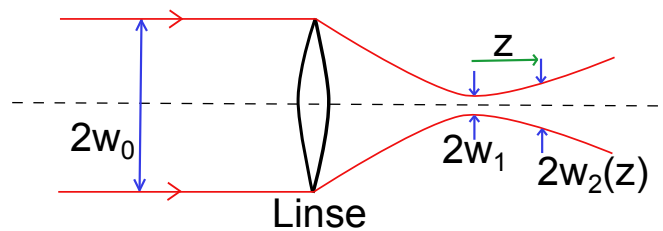


Abbildung 6.10.: Laserstrahlprofil, nach^[141].

wird, s. Abb. 6.10, dann gilt nach Taylor und Sorensen^[141] für Gl. 6.3 (verdünnte Suspension):

$$g_2 - 1 = A_1 \cdot \exp(-2D_{\text{trans}}q^2t) \exp\left(\frac{-v^2t^2}{w_1^2}\right) + (1 - A_1) \cdot \exp\left(\frac{-v^2t^2}{(w_2(z))^2}\right) \quad (6.5)$$

$w_2(z)$ gibt den Radius des Laserstrahls an, gemessen an der Position, die um die Strecke z vom fokussierten Punkt abweicht, s. Abb. 6.10. An dieser Position wird die diffusive und die ballistische Bewegung der Partikel in der Suspension beobachtet.

In Abbildung 6.11 sind die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen bei 1.5 kV/5 mm, dargestellt. An die aufgenommenen Daten wurde

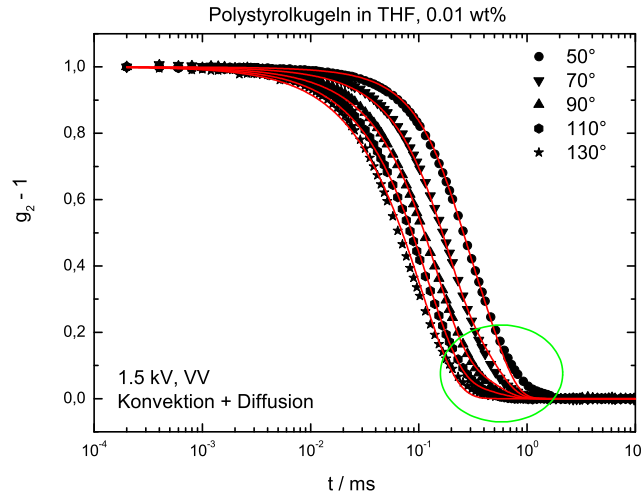


Abbildung 6.11.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen bei 1.5 kV/5 mm. Die roten Linien ergeben sich aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.5.

das globale Fitmodell nach Gleichung 6.5 angepasst. Für die korrekte Beschreibung der aufgenommenen Daten mit dem globalen Fitmodell wird der Radius des Laserstrahlprofils an der Position z ($w_2(z)$) und im fokussierten Punkt (w_1) benötigt, s. Abb. 6.10 und Gl. 6.5.

w_1 wird experimentell bestimmt durch spannungsabhängige Messungen verschiedener Probensysteme, da der Laserstrahlradius nur durch den Aufbau der Apparatur (Fokussierung der Linse) festgelegt wird und somit für alle Proben denselben Wert besitzen muss. Dazu wurden fünf verschiedene, definiert gewachsene zylindrische Mizellen, bestehend aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF, s. Kap. 4.1, spannungsabhängig untersucht, s. Abb. 6.12. w_1 ergibt sich aus dem Mittelwert

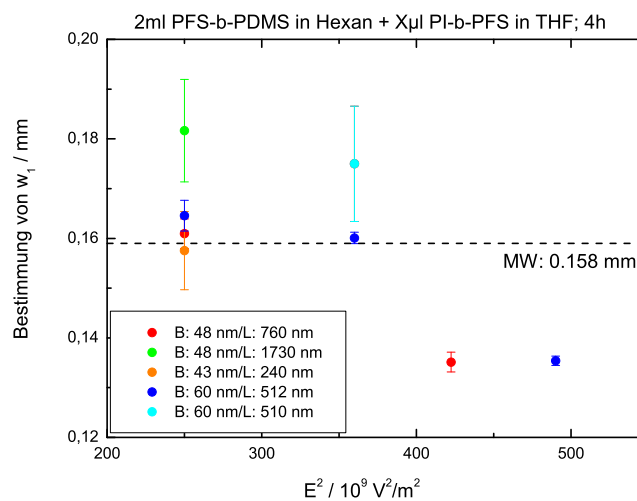


Abbildung 6.12.: Bestimmung von w_1 durch den Vergleich verschiedener zylindrischer Proben, gemessen bei unterschiedlichen Feldstärken; eingezeichnet ist ebenfalls der bestimmte Mittelwert von w_1 .

aller ermittelten Werte für w_1 , s. Abb. 6.12. Die Breite des Lasers vor der Fokussierung ist $0.7 \text{ mm}^{[144]}$, sodass $w_0 = 0.35 \text{ mm}$ beträgt. Damit gilt folgender Zusammenhang zwischen w_1 und w_0 :

$$w_1 = 0.45w_0 = 0.16 \text{ mm} \quad (6.6)$$

Liegt ein paralleler Laserstrahl vor der Fokussierung des Strahls durch eine Linse vor ($w_0 \gg \lambda$), s. Abb. 6.10, lässt sich w_1 zusätzlich aus der Geometrie des Aufbaus ermitteln aus folgendem Zusammenhang^[145]:

$$w_1 = \frac{\lambda f}{\pi w_0} \quad (6.7)$$

λ gibt die Wellenlänge des Laserstrahls an und $f = 26 \text{ cm}$ ist die Brennweite der verwendeten Linse, s. Abb. 3.6. Somit weichen der experimentell ermittelte Wert für w_1 , s. Gl. 6.6, und der aus der Geometrie ermittelte Wert für den Radius des Laserstrahls im fokussierten Punkt $w_1 = 0.15 \text{ mm}$, s. Gl. 6.7, lediglich um 5 % voneinander ab.

$w_2(z)$ in Gleichung 6.5 lässt sich aus dem konstanten Verhältnis von ν/w_1 zu $\nu/w_2(z)$, s. Gl. 6.5, welches unabhängig vom Probensystem ist, ermitteln, da das globale Fitmodell nach Gl. 6.5 an alle spannungsabhängigen Messungen verschiedener Probensysteme angepasst wurde. Es zeigt sich, dass $w_2(z)$ doppelt so groß ist wie der Radius im fokussierten Punkt w_1 , s. Abb. 6.10, und bei $w_2(z) \approx 0.3 \text{ mm}$ liegt.

Dieser Zusammenhang zwischen w_1 und $w_2(z)$ wurde bei der Anpassung des globalen Fitmodells nach Gl. 6.5 an die in Abb. 6.11 dargestellten Daten berücksichtigt.

D_{trans} in Gl. 6.5 gibt den Translationsdiffusionskoeffizienten und ν die Fließgeschwindigkeit an. A_1 sind die winkelabhängigen Amplituden.

Es zeigt sich in Abb. 6.11, dass das globale Fitmodell nach Gl. 6.5 die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen noch nicht gut beschreibt, sondern bei großen Zeiten deutlich von den gemessenen Daten abweicht.

Neben der Diffusion und der Konvektion scheint ein weiteres Phänomen aufzutreten, welches zu einer zusätzlichen Überlagerung der Intensitätsautokorrelationsfunktionen führt.

Bei feldstärkenabhängigen Lichtstreuemessungen können sich in der Suspension durch die lokalen Wärmeeinträge und der damit verbundenen Temperaturerhöhung Dampfblasen bilden, wenn das Lösungsmittel, wie z.B. THF, einen hohen dielektrischen Verlust aufweist, s. Abb. 6.5. Befindet sich die Relaxationszeit der Dampfblasen in derselben zeitlichen Größenordnung wie die Diffusion und die Konvektion, dann trägt diese Relaxation zu einer Überlagerung der Korrelationsfunktionen bei. Gleichung 6.5 wird ersetzt durch:

$$g_2 - 1 = E_1 \cdot \left(A_1 \cdot \exp(-2D_{\text{trans}}q^2t) \exp\left(\frac{-\nu^2 t^2}{w_1^2}\right) + (1 - A_1) \cdot \exp\left(\frac{-\nu^2 t^2}{(w_2(z))^2}\right) \right) + (1 - E_1) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{Dampf}}}\right) \quad (6.8)$$

Die Relaxationszeit der Dampfblasen τ_{Dampf} ist unabhängig von q .

Ein weiteres Beispiel für winkelunabhängige Prozesse sind Dichtefluktuationen. Diese konnten bereits in mehreren Systemen untersucht werden^[146,147,148]. Es zeigt sich, dass sie immer unabhängig vom Streuvektor sind und beschrieben werden können als:

$$y = G \cdot \exp\left(-\frac{t}{t_{\text{Dichte}}}\right) \quad (6.9)$$

Da diese Fluktuationen in vielen Probensystemen sehr schnell sind, können sie mittels dynamischer Lichtstreuung oft nicht detektiert werden. Bei bestimmten Probensystemen ist es allerdings möglich,

diese Fluktuationen derart zu „verlangsamen“, dass sie in dem beobachtbaren Zeitfenster auftreten. Bei diesen Probensystemen findet jedoch eine Überlagerung verschiedener Prozesse statt, sodass nicht nur die Dichtefluktuationen, sondern auch diffusive Prozesse beobachtet werden, ^[146,147].

Analog zur Beschreibung von q -unabhängigen Dichtefluktuationen wird die Fluktuation, die durch Dampfblasen erzeugt wird, durch eine streuvektorunabhängige Exponentialfunktion, s. Gl. 6.8, beschrieben.

In Abbildung 6.13 sind die Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, unter dem elektrischen Feldeinfluss von 1.5 kV/5 mm, gemessen in der VV-Geometrie, dargestellt. An die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen wurde das Fitmodell aus Gleichung 6.8 angepasst. Im Vergleich zu dem in Abbildung

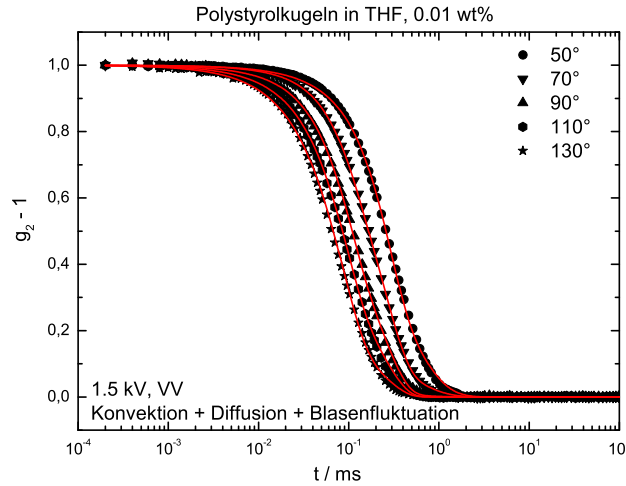


Abbildung 6.13.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen bei 1.5 kV/5 mm. Die roten Linien ergeben sich aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8.

6.11 verwendeten Fitmodell nach Gl. 6.5, können die detektierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen mit dem Fitmodell aus Gl. 6.8 beschrieben werden, s. Abb. 6.13. Die Anpassung des Fitmodells, s. Gl. 6.8, an die detektierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen erfolgt *global*, d.h. dass bei fünf verschiedenen, gemessenen Winkeln je fünf unabhängige Amplituden E_1 und A_1 , ein Translationsdiffusionskoeffizient D_{trans} , eine Driftgeschwindigkeit v und eine Relaxationszeit der Dampfblasen τ_{Dampf} ermittelt werden. Um deutlicher herauszuarbeiten wie die Überlagerung der verschiedenen Bewegungen den Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion beeinflusst, ist in Abb. 6.14 ein Beispiel von $g_2 - 1$, gemessen bei 70° , inklusive des Fitmodells nach Gleichung 6.8 dargestellt. Die rote Linie in Abb. 6.14 ergibt sich aus dem kompletten Fitmodell, s. Gl. 6.8, was an die aufgenommen Daten angepasst wurde. Die grüne Linie folgt aus der Berechnung der Dampfblasenfluktuationen:

$$(g_2 - 1)_{\text{Dampf}} = (1 - E_1) \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{Dampf}}}\right) \quad (6.10)$$

Der ballistische Konvektionsterm (orangene Linie) ergibt sich aus:

$$(g_2 - 1)_{\text{Konv.}} = E_1 \cdot (1 - A_1) \exp\left(\frac{-v^2 t^2}{(w_2(z))^2}\right) \quad (6.11)$$

Die hellblaue Linie resultiert aus der Überlagerung der diffusiven und konvektiven Bewegung:

$$(g_2 - 1)_{\text{Konv.,Diff.}} = E_1 \cdot A_1 \exp(-2D_{\text{trans}} q^2 t) \exp\left(\frac{-v^2 t^2}{w_1^2}\right) \quad (6.12)$$

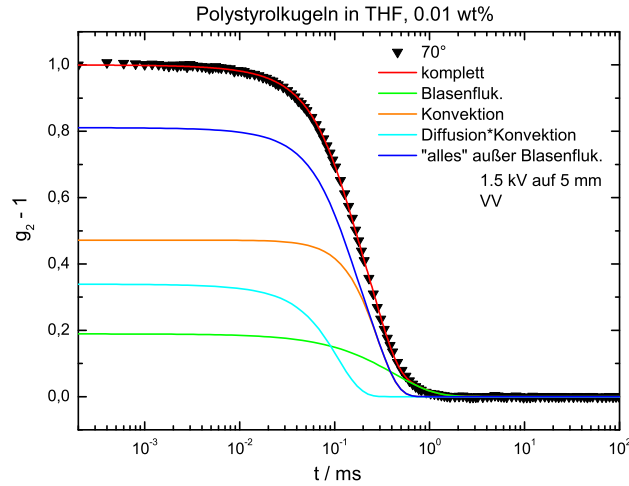


Abbildung 6.14.: Intensitätsautokorrelationsfunktion bei 1.5 kV (70°); die eingezeichneten Linien resultieren aus dem an die Daten angepassten Fitmodell nach Gl. 6.8, gemessen in VV-Geometrie, wobei die einzelnen Bewegungsformen, die in das Modell eingehen, in unterschiedlichen Farben dargestellt sind, vgl. Gl. 6.10, 6.11 und Gl. 6.12.

In blau ist die Intensitätsautokorrelationsfunktion ohne die dazu addierte Dampfblasenfluktuation, s. Gl. 6.8, eingezeichnet. Sie ergibt sich aus der Summe von Gl. 6.11 und Gl. 6.12.

Anhand der Kurvenverläufe in Abb. 6.14 lässt sich feststellen, dass die Relaxationszeit der Diffusion bei den kürzesten Zeiten auftritt. Die Konvektionsbewegung, bzw. die Überlagerung aus Konvektion und Diffusion, liefert eine „mittlere“ Relaxationszeit. Die auftretenden Dampfblasen sorgen mit ihrer langsamsten Relaxationszeit für den „Fuß“ der Intensitätsautokorrelationsfunktion.

Die Zahlenwerte der einzelnen Relaxationen werden in den nachfolgenden Abschnitten vorgestellt. Zuerst sollen die einzelnen Amplitudenwerte der Bewegungen diskutiert werden.

In Abb. 6.15a und Abb. 6.15b sind die winkelabhängigen Amplituden eingezeichnet, die sich aus dem Fitmodell in Gl. 6.8 ergeben, wobei die Amplitudenwerte zwischen 1 und 0 variieren können. Es zeigt sich, dass bei kleinen Winkeln (50°) eine starke Überlagerung verschiedener Relaxationszeiten stattfindet, s. Abb. 6.15a und Abb. 6.15b, da die Amplituden A_1 und $1 - E_1$ einen Wert besitzen, der deutlich unter 1 bzw. deutlich über 0 liegt, sodass die Konvektion und die Blasenfluktuationen zum Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen beitragen, s. Gl. 6.8. Dagegen liegt der Wert dieser Amplituden bei großen Winkeln (130°) nahezu bei 1 bzw. 0, sodass der Abfall von $g_2 - 1$ bei diesen Winkeln lediglich durch die Diffusion der Polystyrolkugeln hervorgerufen wird. Für eine bessere Verdeutlichung der Amplitudenwinkelabhängigkeiten wurden in den Abbildungen 6.15a und 6.15b gestrichelte Linien als Guideline eingefügt. Die Fehler der bestimmten Amplituden sind zum größten Teil so gering, dass sie in den Abbildungen 6.15a und 6.15b nicht zu erkennen sind.

Dass die Amplituden in Abb. 6.15a und Abb. 6.15b stark vom betrachteten Streuwinkel abhängen, könnte daran liegen, dass durch die Winkelvariation der betrachtete Streuvektor verändert wird. Bei kleinen Winkeln ist q geringer als bei großen Winkeln.

Während der Diffusionsprozess bei allen Winkel beobachtbar ist, handelt es sich z.B. bei der Blasenfluktuation um eine Bewegung, die nur bei niedrigen Streuwinkeln (z.B. 50°) detektiert werden kann. Der Grund für die nicht beobachtbare Blasenfluktuation bei großen Streuwinkeln liegt in der Größe der Dampfblasen, s. Gl. 6.18, da diese deutlich größer als q^{-1} sind. Die Diffusion ist bei den großen Winkeln die einzige Bewegungsart, die gemessen werden kann.

Der Translationsdiffusionskoeffizient D_{trans} , der sich aus dem globalen Fitmodell, s. Gl. 6.8, ergibt, ist in Abb. 6.17 feldstärkenabhängig für Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, dargestellt. Es zeigt sich,

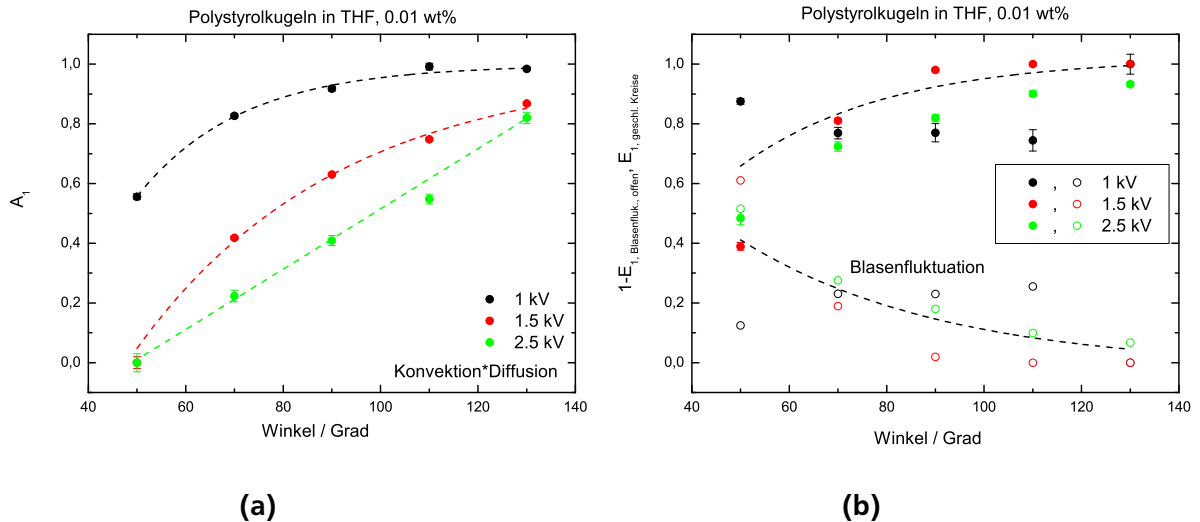


Abbildung 6.15.: Winkelabhängige Amplituden des Fitmodells nach Gl. 6.8, die bei den Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen bei verschiedenen Spannungen, ermittelt wurden. Die gestrichelten Linien dienen als Guideline;
 (a) Amplituden, die sich aus der Überlagerung von Diffusion und Konvektion ergeben. Aus Übersichtsgründen wurde darauf verzichtet zusätzlich zu den Amplituden A_1 die Amplituden $1 - A_1$ darzustellen.
 (b) Amplituden, die sich aufgrund von Dampfblasen in der Suspension ergeben (E_1 und $1 - E_1$).

dass der Diffusionskoeffizient abhängig von dem Quadrat der elektrischen Feldstärke deutlich schneller wird, s. Abb. 6.17. Da jedoch keine Orientierung der Polystyrolkugeln durch ein elektrisches Feld erzeugt werden kann, da diese isotrop sind, vgl. Kap. 5.2, dürfte sich der Diffusionskoeffizient der Kugeln feldstärkenabhängig nicht ändern, sondern müsste konstant sein.

Allerdings sinkt die Viskosität von THF feldstärkenabhängig deutlich ab, da aufgrund des hohen dielektrischen Verlustes von THF, s. Abb. 6.5, die lokale Temperatur der Suspension erhöht wird, s. Gl. 5.43, wenn ein elektrisches Feld auf die Suspension wirkt. Die temperaturabhängige dynamische Viskosität $\eta(T)$ ist in Abb. 6.16a dargestellt^[149,150,151,152]. Wird die temperaturabhängige Viskosität berücksichtigt, dann lässt sich der Translationsdiffusionskoeffizient der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, für verschiedene Temperaturen nach Gleichung 3.52 berechnen, da der hydrodynamische Radius der Kugeln ($R_H = 99 \text{ nm}$, s. Abb. 6.2) temperaturunabhängig konstant ist, s. Abb. 6.16b. Vergleicht man die temperaturabhängigen Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 6.16b, mit den feldstärkenabhängigen Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 6.17, der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, dann wird durch den hohen dielektrischen Verlust von THF, s. Abb. 6.5, die Temperatur der Suspension bei einer Feldstärke von 2.5 kV/5 mm um $\approx 40^\circ\text{C}$ erhöht, s. Abb. 6.17.

Das elektrische Feld beeinflusst somit die freie Translationsdiffusion der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, nur dadurch, dass die Temperatur der Suspension erhöht und damit die Viskosität des Lösungsmittels verringert wird, s. Abb. 6.17.

Die Driftgeschwindigkeit v der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, die sich aus der Konvektionsbewegung ergibt, s. Gl. 6.8, ist in Abb. 6.18 dargestellt. Abhängig von der quadrierten Feldstärke nimmt die Driftgeschwindigkeit stark zu, wenn die Feldstärke erhöht wird, s. Abb. 6.18.

Im Gegensatz zu den Arbeiten von z.B. Taylor, Chowdhury et al.^[140,141,153] tritt diese Fließgeschwindigkeit nicht entlang einer Richtung auf, sondern die Polystyrolkugeln vollführen eine gerichtete Bewegung in verschiedene Raumrichtungen, sodass man die Bewegung als „turbulent“ bezeichnen könnte.

Die ermittelte Driftgeschwindigkeit, s. Abb. 6.18, liegt in derselben Größenordnung von Fließgeschwin-

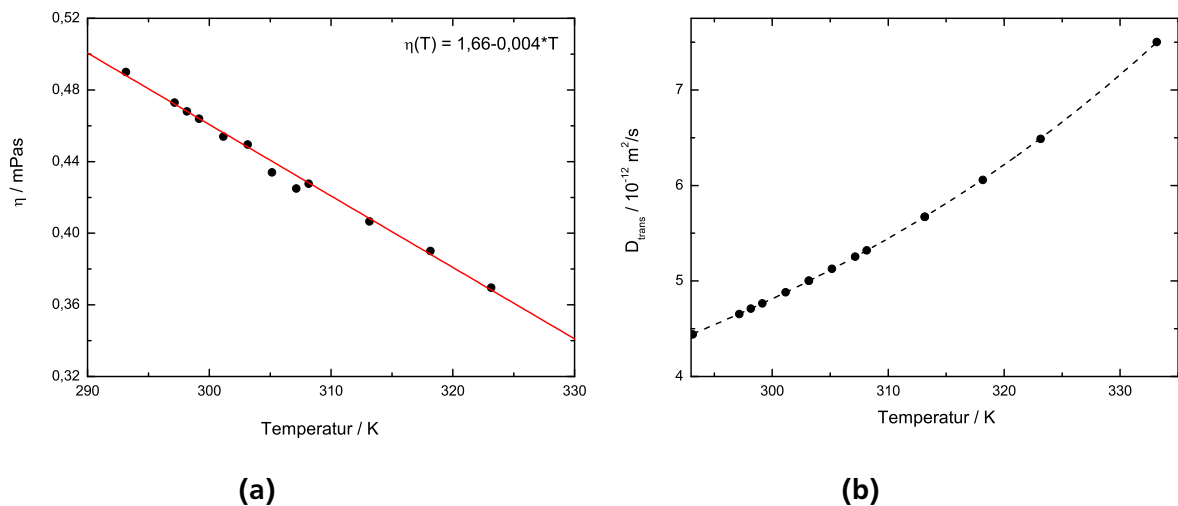


Abbildung 6.16.: (a) Temperaturabhängige dynamische Viskosität von Tetrahydrofuran^[149,150,151,152]. Der temperaturabhängige Verlauf der Viskosität lässt sich in dem betrachteten Temperaturbereich mit einer Geraden beschreiben. (b) Nach Gl. 3.52 berechnete, temperaturabhängige Translationsdiffusionskoeffizienten von Polystyrolkugeln mit einem hydrodynamischen Radius von $R_H = 99 \text{ nm}$, suspendiert in THF.

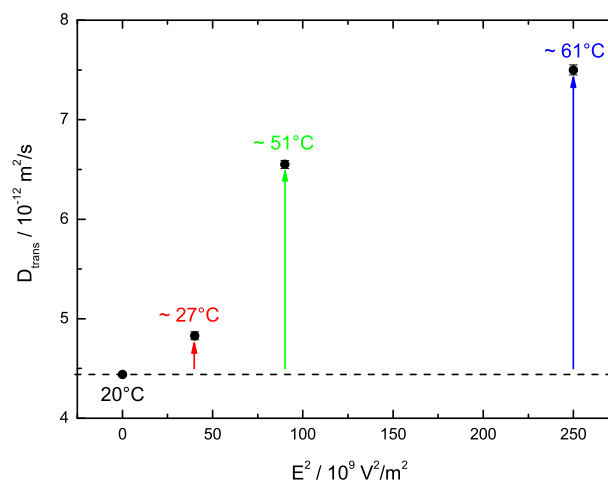


Abbildung 6.17.: Feldstärkenabhängiger Translationsdiffusionskoeffizient, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8. Die angegebenen Temperaturen ergeben sich aus dem Vergleich der berechneten, s. Abb. 6.16b, und der feldstärkenabhängigen Diffusionskoeffizienten. Die Ergebnisse können durch eine lokale Temperaturerhöhung erklärt werden.

digkeiten, die z.B. von Chowdhury et al.^[140] beobachtet wurden, wenn Polystyrolkugeln, suspendiert in Wasser, in eine Raumrichtung fließen und gleichzeitig frei diffundieren können. Die Fließgeschwindigkeit der Kugeln wurde von Chowdhury et al. zwischen 0 und 42 cm/s variiert^[140]. Hurd und Ho arbeiteten bei einer Driftgeschwindigkeit von 4.7 cm/s^[153].

Möglicherweise hängt die ermittelte Driftgeschwindigkeit, s. Abb. 6.18, von der Existenz der Dampfblasen ab. Befinden sich die Blasen in der Suspension und steigen auf, dann könnte die Flüssigkeit, die

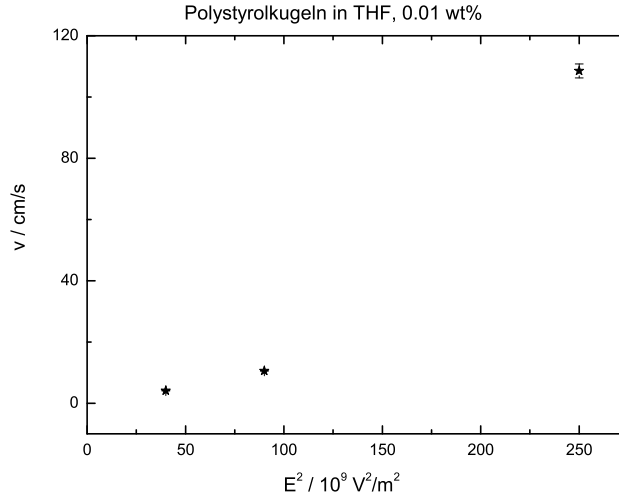


Abbildung 6.18.: Feldstärkenabhängige Driftgeschwindigkeit der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8.

die Blasen umgibt, dadurch in ein Strömen versetzt werden. Die Polystyrolkugeln würden dadurch auch strömen und dieser Bewegungsprozess würde sich als Konvektion der Teilchen im globalen Fitmodell, s. Gl. 6.8, äußern. Ist dieser Erklärungsansatz korrekt, hängt die Driftgeschwindigkeit v mit der Aufstiegs- geschwindigkeit der Blasen v_{Blase} zusammen.

Aus einem Kräftevergleich lässt sich die Aufstiegs- geschwindigkeit v_{Blase} von Blasen in einer Suspension berechnen^[154]. Die Auftriebskraft F_{Auftrieb} ist gleich der Gewichtskraft F_{Gew} plus der *Stokes*-Reibungskraft einer Blase F_{Reibung} . Die einzelnen Kräfte sind definiert als:

$$F_{\text{Gew}} = g \rho_{\text{Blase}} V_{\text{Blase}} \quad (6.13)$$

$$F_{\text{Auftrieb}} = g \rho_{\text{L}} V_{\text{Blase}} \quad (6.14)$$

$$F_{\text{Reibung}} = 6\pi\eta_{\text{L}} R_{\text{Blase}} v_{\text{Blase}} \quad (6.15)$$

$$V_{\text{Blase}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{Blase}}^3 \quad (6.16)$$

g ist die Erdbeschleunigung, ρ_{Blase} und ρ_{L} geben die Dichte der Blase bzw. die Dichte des Lösungsmittels an. η_{L} beschreibt die dynamische Viskosität des Lösungsmittels. Die Dampfblasen werden in erster Näherung als Kugeln mit einem Kugelvolumen von V_{Blase} und einem Radius von R_{Blase} betrachtet. Diese „Kugelnäherung“ ist nur bei geringen Auftriebsgeschwindigkeiten v_{Blase} der Blase gültig, da sich die Blasen bei höheren Geschwindigkeiten stark verformen können. Außerdem werden Trägheitskräfte nicht berücksichtigt. Ob Blasen als formbeständige Kugeln angenommen werden dürfen oder nicht, wird über die sogenannte *Reynoldszahl* R_e angegeben^[154]:

$$R_e = \frac{2 v_{\text{Blase}} R_{\text{Blase}} \rho_{\text{L}}}{\eta_{\text{L}}} \quad (6.17)$$

Formbeständige Kugelblasen verfügen über eine *Reynoldszahl* von $R_e < 1.5$. Kugeln, die von Trägheits- kräften beeinflusst werden, besitzen eine Zahl zwischen $1.5 < R_e < 80$. Für Blasen, deren R_e größer als 80 ist, können keine Kugeln mehr angenommen werden. Außerdem findet bei diesen Blasen der Blasen- aufstieg turbulent statt^[154].

Da der Radius der hier auftretenden Dampfblasen R_{Blase} nicht bekannt ist, kann die Aufstiegs- geschwindigkeit der Blasen v_{Blase} nicht direkt bestimmt werden. Unter der Annahme, dass die Aufstiegs- geschwin-

digkeit v_{Blase} gleichzusetzen ist mit der Driftgeschwindigkeit v aus Abb. 6.18, lässt sich dennoch ein Blasenradius abschätzen:

$$R_{\text{Blase}} = \sqrt{\left(\frac{18\eta_L v}{4g(\rho_L - \rho_{\text{Blase}})} \right)} \quad (6.18)$$

Erscheint der berechnete Blasenradius physikalisch sinnvoll groß, kann die Annahme, dass v und v_{Blase} gleich schnell sind, dadurch bestätigt werden. Für die feldstärkenabhängigen Driftgeschwindigkeiten der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, s. Abb. 6.18, ergibt sich für den Blasenradius feldstärkenabhängig ein Wert von $R_{\text{Blase}} : 100 - 440 \mu\text{m}$. Bei der Berechnung des feldstärkenabhängigen Blasenradius, s. Gl. 6.18, wurde berücksichtigt, dass η_L , v und ρ_L temperaturabhängig sind.

Die ermittelten Werte für den Blasenradius erscheinen sinnvoll, da die auftretenden Blasen in der Suspension per Auge gesehen werden können. Die Auflösung des Auges liegt bei ungefähr $25 \mu\text{m}$, was der Dicke eines Haares entspricht^[155], sodass die Blasen mit einem Durchmesser von $\approx 200 - 900 \mu\text{m}$ gut vom Auge detektiert werden können.

Die q -unabhängigen Relaxationszeiten der auftretenden Dampfblasen τ_{Dampf} in der Polystyrolkugeln-THF-Suspension sind abhängig von E^2 in Abb. 6.19 dargestellt. Die Relaxationszeiten variieren für ver-

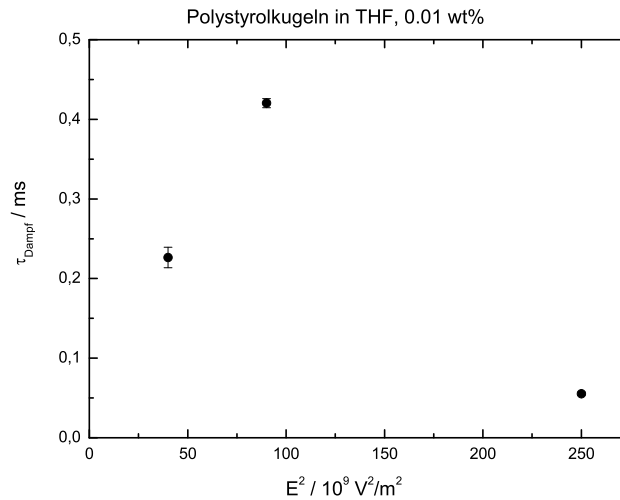


Abbildung 6.19.: Feldstärkenabhängige Relaxationszeiten der auftretenden Dampfblasen, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8.

schiedene Feldstärken zwischen $0.06 - 0.42 \text{ ms}$, s. Abb. 6.19.

Aufgrund des Messverfahrens der dynamischen Lichtstreuung kann nicht unterschieden werden, ob es sich bei der Relaxationszeit der Blasen τ_{Dampf} um die Lebensdauer einzelner Dampfblasen oder um die Aufenthaltsdauer der Blasen im Laserstrahl handelt.

Die Aufenthaltsdauer der Blasen im Laserstrahl kann aus der Driftgeschwindigkeit, s. Abb. 6.18, berechnet werden. Diese variiert zwischen $0.25 - 7 \text{ mm}$. Die berechnete Aufenthaltsdauer der Dampfblasen im Laserstrahl liegt in (nahezu) derselben Größenordnung wie die Relaxationszeit τ_{Dampf} der Dampfblasen, s. Abb. 6.19. Somit gibt die Relaxationszeit der Dampfblasen nicht die Lebensdauer der Blasen, sondern ihre Aufenthaltsdauer im Laserstrahl an.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das verwendete Fitmodell, s. Gl. 6.8, die gemessenen, feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, sehr gut beschreibt, s. Abb. 6.13. Auftretende Effekte wie Konvektion und Relaxation von Dampfblasen in der Suspension können durch das Modell erfasst werden, s. Abb. 6.18 und Abb. 6.19. Durch die Berücksichtigung dieser Effekte in dem globalen Fitmodell, s. Gl. 6.8, ist es möglich, die feldstärkenabhängige, freie

Diffusion der Polystyrolkugeln zu beobachten.

Um die Orientierung anisotroper Teilchen durch das äußere elektrische Feld untersuchen zu können, bietet es sich dennoch an, die anisotropen Teilchen in einem Lösungsmittel zu suspendieren, welches einen geringeren, dielektrischen Verlust als THF aufweist, s. Abb. 6.5, da durch die Temperaturerhöhung in der THF-Suspension bei Messungen unter Feldeinfluss Effekte wie Konvektion und Dampfblasen erzeugt werden, die den Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen beeinflussen und somit eine Auswertung der möglichen Teilchenorientierung erschweren.

6.3 Goldnanostäbchen unter Feldeinfluss

Um die Orientierung anisotroper Teilchen unter Einfluss des äußeren elektrischen Feldes mittels dynamischer Lichtstreuung beobachten zu können, wurden Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, Chloroform und THF, untersucht.

Wie in Kapitel 6.2 diskutiert, entstehen bei feldstärkenabhängigen Messungen an Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, durch den hohen dielektrischen Verlust von THF, s. Abb. 6.5, Effekte wie Konvektion und Dampfblasenrelaxationen, die den Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen beeinflussen, s. Abb. 6.14.

Feldstärkenabhängige DLS-Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, sollen verdeutlichen, dass die feldstärkenabhängigen Effekte (Beschleunigung der Relaxationszeit und Erhöhung des Streckungsparameters $\beta > 1$, s. Kap. 6.2) unabhängig von der Teilchenform auftreten, vgl. Kap. 6.2, und durch den dielektrischen Verlust von THF erzeugt werden.

Der dielektrische Verlust von Chloroform ist deutlich geringer als der von THF, s. Abb. 6.5. Bei den feldstärkenabhängigen Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Chloroform, soll geklärt werden, ob ebenfalls eine Überlagerung aus diffusiver und ballistischer Bewegung der Stäbchen vorliegt, wenn ein elektrisches Feld auf die Stäbchen wirkt.

Hexan weist im Vergleich zu THF und Chloroform den geringsten dielektrischen Verlust auf, s. Abb. 6.5. Tritt eine Orientierung der Stäbchen durch das elektrische Feld auf, dann sollte diese nicht von Konvektion und Dampfblasenrelaxationen beeinflusst werden.

Eine mögliche Teilchenorientierung kann durch die Bestimmung der Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbchen ermittelt werden.

Der Translationsdiffusionskoeffizient D_{trans} setzt sich bei zylindrischen Proben zusammen aus der Translationsbewegung der Stäbchen senkrecht D_{\perp} und parallel D_{\parallel} zur Symmetrieachse der Zylinder^[53], s. Gl. 3.53. Würde das elektrische Feld für eine Ausrichtung der Stäbchen parallel zum elektrischen Feld sorgen, dann würde die parallele Komponente der Translationsdiffusion D_{\parallel} nicht mehr beobachtet werden können. Die aus den feldstärkenabhängigen, gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen ermittelten Translationsdiffusionskoeffizienten würden sich dann nach Gl. 3.53 von den Koeffizienten, ermittelt aus Messungen ohne Feldeinfluss, unterscheiden.

Ebenso sollte sich die Rotationsdiffusion der zylindrischen Teilchen unter Feldeinfluss verändern, da eine Orientierung der Teilchen parallel zum elektrischen Feld eine freie Rotation der Stäbchen beeinflussen würde.

6.3.1 Einfluss von Oberflächenplasmonen auf dynamische Lichtstremessungen

Zur Bestimmung der Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, Chloroform und Hexan, werden diese zunächst ohne Feldeinfluss mittels DLS untersucht, s. auch^[88]. Aus den ermittelten Koeffizienten lassen sich nach Gl. 3.55 und Gl. 3.56 die Länge und die Breite der Stäbchen nach Tirado^[57,66] bestimmen und mit den Ergebnissen aus SAXS- und TEM-Messungen, s. Tab. 5.2 und Tab. 4.4, vergleichen.

Bei Untersuchungen von Goldnanopartikeln mittels dynamischer Lichtstreuung ist jedoch zu beachten, dass durch das Laserlicht Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Treten Plasmoneneffekte auf,

dann können diese dafür sorgen, dass einzelne Bewegungsarten wie die Rotationsdiffusion in den Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ deutlicher sichtbar werden^[156].

Das elektrische Feld des einfallenden Laserlichtes verursacht eine Verschiebung der Leitungselektronen gegen die positiv geladenen Ionenrümpfe in den Nanopartikeln. Da das elektrische Feld zeitlich oszilliert, werden die Elektronen zu Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage angeregt^[157]. Bei welchen Wellenlängen Plasmoneneffekte auftreten, hängt von Größe, Form und Material der Metallpartikel ab. Zylindrische Nanostäbchen verfügen über zwei Wellenlängen, bei denen Oberflächenplasmonen angeregt werden können. Diese Wellenlängen korrelieren mit der kurzen bzw. langen Seite des Zylinders. Theoretisch lassen sich die Absorptionskoeffizienten γ folgendermaßen berechnen^[88,158,159]:

$$\gamma = \frac{2\pi N V \epsilon_m^{\frac{3}{2}}}{3\lambda} \sum_{\parallel, \perp} \frac{\left(1/L_{\parallel, \perp}^2\right) \epsilon''}{\left(\epsilon' + \frac{1-L_{\parallel, \perp}}{L_{\parallel, \perp}} \epsilon_m\right)^2 + \epsilon''^2} \quad (6.19)$$

N gibt die Anzahl der Teilchen pro Einheitsvolumen an, V ist das Volumen eines Zylinders, ϵ_m beschreibt die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels, λ ist die Wellenlänge des Lasers und ϵ' und ϵ'' sind der reale und der imaginäre Teil der dielektrischen Funktion des Goldes. Der reale und der imaginäre Teil der dielektrischen Funktion des Goldes wurde von P.B. Johnson und R.W. Christy bestimmt^[160]. $L_{\parallel, \perp}$ gibt die Depolarisationsfaktoren der Goldnanostäbchen an, s. Gl. 5.8, Gl. 5.9 und Gl. 5.10.

Ob bei der in dieser Arbeit verwendeten Wellenlänge des roten Lasers (632.8 nm), s. Kap. 3.2.4, Plasmonen auf den Oberflächen der Goldstäbchen angeregt werden oder nicht, lässt sich mittels Absorptionsspektroskopie bestimmen. Werden Plasmonen bei einer Wellenlänge angeregt, dann erhöht sich die Absorption des eingestrahnten Lichtes bei dieser Wellenlänge stark.

In Abb. 6.20 sind die Absorptionsspektren von zwei unterschiedlichen Goldnanostäbchenproben dargestellt. Die Stäbchen unterscheiden sich in ihrer Größe. „Probe 1“ besteht aus Goldnanostäbchen umgeben vom Tensid CTAB in Wasser, s. Abb. 4.26a, während „Probe 2b“ aus Goldnanostäbchen mit einer Schale aus dem Diblock Copolymer PI-b-PPS, suspendiert in THF (Hexan oder Chloroform), s. Abb. 4.26b, besteht. Die Herstellung von Goldnanostäbchen mit unterschiedlichen Aspektverhältnissen wird in Kapitel 4.2.1 erläutert. Alle mittels dynamischer Lichtstreuung untersuchten Proben sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Bei der hier verwendeten Wellenlänge von 632.8 nm verfügt „Probe 1“, s. Abb. 6.20, über eine deutlich größere Absorption im Vergleich zur „Probe 2b“. Das bedeutet, dass bei dieser Probe die auftretenden Plasmoneneffekte am stärksten sind. Obwohl die Absorptionshauptmaxima beider Proben bei anderen Wellenlängen als bei 632.8 nm auftreten, werden dennoch bei jeder Probe Plasmonen auf der Oberfläche der Goldnanostäbchen angeregt, wie sich in der Auswertung der aufgenommenen Lichtstreudaten zeigen wird.

Für feldstärkenabhängige Messungen eignet sich „Probe 1“ nicht, da die Stäbchen bei dieser Probe in Wasser suspendiert sind und Wasser einen noch höheren dielektrischen Verlust als THF, s. Abb. 6.5, aufweist.

Dennoch wird diese Probe mittels dynamischer Lichtstreuung ohne Feldeinfluss untersucht, da die Größe der Stäbchen dafür sorgt, dass bei dieser Probe der Effekt der auftretenden Plasmonen am größten ist, s. Abb. 6.20. Dadurch lässt sich der Effekt von Plasmonen auf die Lichtstremessungen quantifizieren und die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen können durch ein geeignetes Fitmodell beschrieben werden, s. Gl. 6.22. Durch das Modell können ebenfalls die feldstärkenabhängigen Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, THF und Chloroform („Probe 2b“), analysiert werden.

Für Goldnanostäbchen ergibt sich das Depolarisationsverhältnis $\kappa = \frac{I_{VH}}{I_{VV}}$ aus dem Verhältnis der detektierten Intensität in der VH-Geometrie im Vergleich zu der detektierten Intensität, gemessen in der VV-Geometrie^[156,161]. κ wird am größten, wenn die verwendete Wellenlänge des Laserstrahles etwas geringer ist als die Wellenlänge, die die longitudinale Plasmonenmode anregt^[156,161]. Wird die longitudinale Plasmonenmode der Goldnanostäbchen angeregt, dann erhöht sich die Intensität der anisotropen Streuung um einen Faktor von ≈ 16 ^[162,163]. Diese Erhöhung sorgt bei metallischen Nanostäbchen in

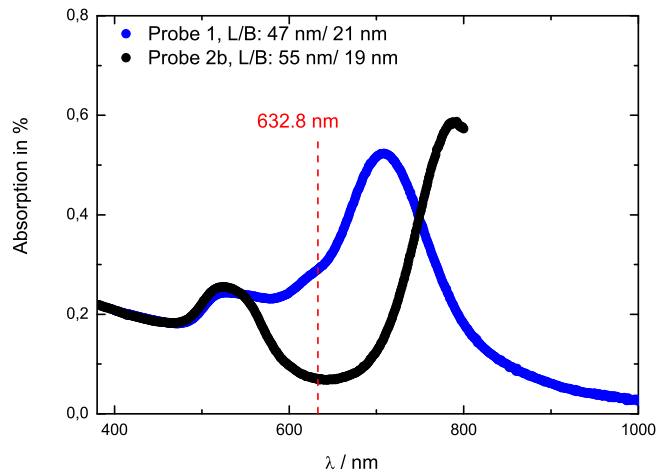


Abbildung 6.20.: Wellenlängenabhängige Absorption verschiedener Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“) und in THF („Probe 2b“). Die angegebenen Größen der Stäbchen ergeben sich aus den mittels DLS-Messungen berechneten Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten, s. Gl. 3.55 und Gl. 3.56.

verdünnten Suspensionen dafür, dass bei den gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in der VV-Geometrie nicht mehr nur die Translation, sondern auch die Rotation der Stäbchen beobachtet werden kann^[156,164], vgl. Gl. 3.36.

Die Intensitätsautokorrelationen, gemessen in der VV-Geometrie, lassen sich demnach folgendermaßen beschreiben^[156], vgl. Gl. 4.5 und Gl. 3.47:

$$(g_2 - 1)_{VV} = \left(A \cdot \exp(-t D_{\text{trans}} q^2) + (1 - A) \cdot \exp(-t (D_{\text{trans}} q^2 + 6D_{\text{rot}})) \right)^2 \quad (6.20)$$

D_{trans} und D_{rot} geben den Translations- und den Rotationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen an.

Für kleine Stäbchen, wie für die in dieser Arbeiten verwendeten Goldnanostäbchen, gilt^[156]:

$$6D_{\text{rot}} \gg D_{\text{trans}} q^2 \quad (6.21)$$

Somit kann die Rotationsbewegung der Goldnanostäbchen als unabhängig vom Streuvektor q betrachtet werden und Gl. 6.20 vereinfacht sich zu^[156]:

$$(g_2 - 1)_{VV} = \left(A \cdot \exp(-t D_{\text{trans}} q^2) + (1 - A) \cdot \exp(-t 6D_{\text{rot}}) \right)^2 \quad (6.22)$$

Die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen in der VH-Geometrie, lassen sich demnach mit folgender Gleichung beschreiben:

$$(g_2 - 1)_{VH} = A \cdot \exp(-12t D_{\text{rot}}) \quad (6.23)$$

In den Abbildungen 6.21a und 6.21b sind die Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“, s. Tab. 6.1, mit einer Polydispersität von 16 %, s. Gl. 3.48), gemessen in der VH-Geometrie dargestellt. An die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, s. Abb. 6.21a, wurde das globale Fitmodell aus Gl. 6.23 angepasst. Es zeigt sich, dass das Modell die aufgenommenen Daten bis auf die kleinen Zeiten gut beschreibt, s. Abb. 6.21a.

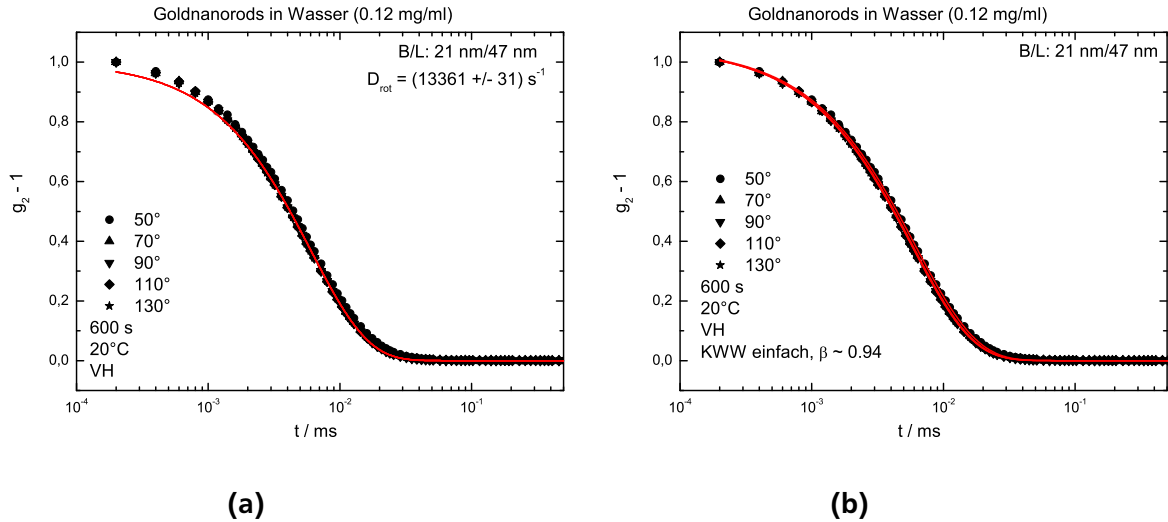


Abbildung 6.21.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“), gemessen in der VH-Geometrie;
 (a) die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.23.
 (b) die roten Linien resultieren aus der KWW-Fitfunktion, s. Gl. 3.43.

Um zu überprüfen, ob das Modell die Rotationsdiffusion der Stäbchen korrekt wiedergibt, werden die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ aus Abb. 6.21a zusätzlich mit einer KWW-Fitfunktion, s. Gl. 3.43, beschrieben, s. Abb. 6.21b.

Die aufgenommenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in Abb. 6.21b lassen sich sehr gut mit der KWW-Fitfunktion beschreiben, die ein β von ca. 0.94 für alle betrachteten Winkel liefert. Die inverse Relaxationszeit $\langle\tau_{\text{VH}}\rangle^{-1}$, die sich aus der KWW-Fitfunktion ermitteln lässt, s. Abb. 6.21b, ist in Abb. 6.23b gegen q^2 aufgetragen, um den Rotationsdiffusionskoeffizienten der Stäbchen aus dem Y-Achsenabschnitt bestimmen zu können, s. Gl. 3.46. Es zeigt sich, dass der ermittelte Rotationsdiffusionskoeffizient aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.23, s. Abb. 6.21a, und der Koeffizient, der aus der Auswertung der KWW-Fitfunktion folgt, s. Abb. 6.23b, im Rahmen der Fehler identisch sind. Zusätzlich wird deutlich, dass die Rotation der Stäbchen q -unabhängig ist, s. Abb. 6.23b, wenn Plasmoneneffekte den Rotationsprozess verstärken. Dieses Ergebnis stimmt mit Ergebnissen von Hagihghi et al. überein^[156].

In den Abbildungen 6.22a und 6.22b sind die in der VV-Geometrie gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser, dargestellt. An die gemessenen Korrelationsfunktionen lässt sich das globale Fitmodell aus Gleichung 6.22 anpassen, s. Abb. 6.22a. Bei der Anpassung wurde die Rotationsdiffusion, ermittelt aus der Messung in der VH-Geometrie, s. Abb. 6.21a, als fester Wert in das Modell eingesetzt. Es zeigt sich, dass das Modell die aufgenommenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen bei kleinen Winkeln nicht optimal beschreibt, s. Abb. 6.22a.

Zum Vergleich werden die Daten mit einer Summe aus zwei KWW-Fitfunktionen beschrieben, s. Gl. 3.47, wobei die Fitparameter, die sich in der Auswertung der VH-Daten ergeben, s. Abb. 6.21b, als feste Werte in die Summe eingesetzt werden, s. Abb. 6.22b. Beide Streckungsparameter liegen zwischen 0.94 und 1, was für eine gute Beschreibung der aufgenommenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen mittels einer Summe aus KWW-Fitfunktionen spricht, s. Abb. 6.22b.

Die inverse Relaxationszeit $\langle\tau_{\text{VV}}\rangle^{-1}$, die sich aus dem langsamen Prozess in Abb. 6.22b ergibt, aufgetragen gegen q^2 liefert den Translationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, s. Abb. 6.23a. Der Translationsdiffusionskoeffizient, ermittelt aus der Summe zweier KWW-Fitfunktionen, s. Abb. 6.23a, stimmt mit dem Koeffizient, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.22, s. Abb. 6.22a, sehr gut überein.

In Abbildung 6.23b sind beide Diffusionsprozesse, ermittelt aus den KWW-Fitmodellen, dargestellt.

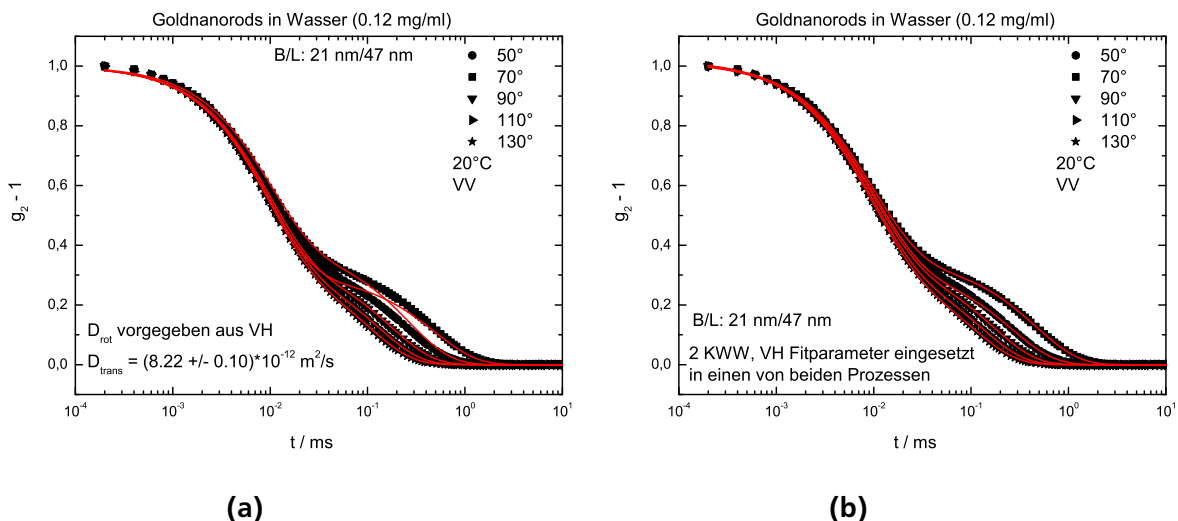


Abbildung 6.22.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“), gemessen in der VV-Geometrie;
 (a) die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.22.
 (b) die roten Linien resultieren aus einer Summe zweier KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.47.

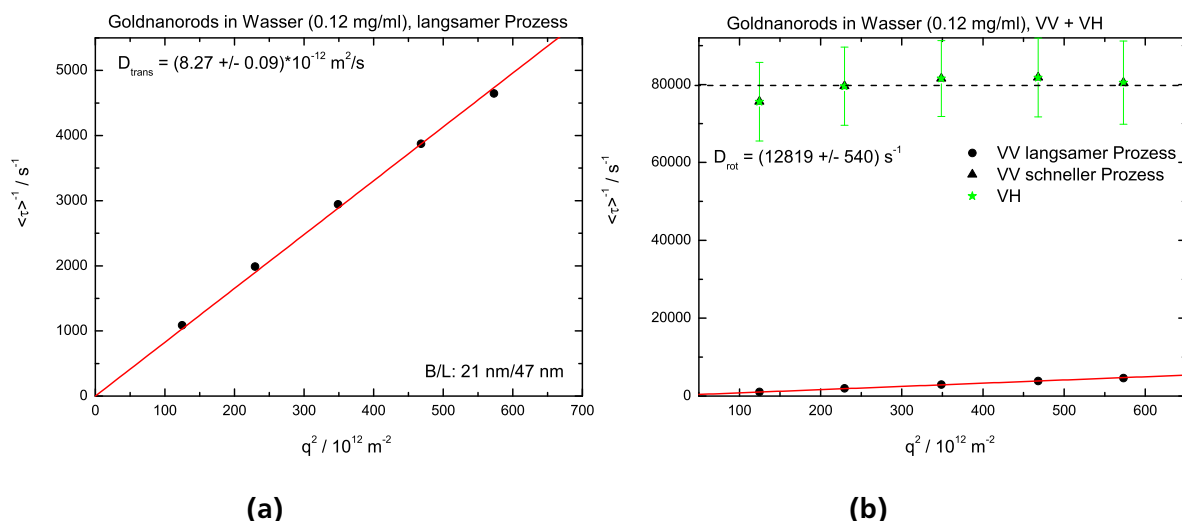


Abbildung 6.23.: (a) Bestimmung der Translationsdiffusion aus der VV-Geometrie („Probe 1“).
 (b) Inverse Relaxationszeit aufgetragen gegen q^2 für alle auftretenden Prozesse; die Steigung der roten Linie gibt den Translationsdiffusionskoeffizienten an; die schwarze Linie ist q -unabhängig und ihr Y-Achsenabschnitt gibt den Rotationsdiffusionskoeffizienten an.

Insgesamt zeigt sich, dass, obwohl die globalen Fitmodelle aus Gl. 6.22 und Gl. 6.23 die aufgenommenen Daten nicht optimal beschreiben, s. Abb. 6.21a und Abb. 6.22a, mit diesen Modellen der Rotations- und Translationsdiffusionskoeffizient der Goldnanostäbchen gut ermittelt werden kann und mit Ergebnissen aus der Auswertung der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen mittels KWW-Fitfunktionen, s. Abb. 6.23a und Abb. 6.23b, übereinstimmt.

Die Beschreibung der aufgenommenen Daten mittels globalen Fitmodellen, s. Gl. 6.22 und Gl. 6.23, ermöglicht im folgenden Kapitel, s. Kap. 6.3.2, eine Auswertung von feldstärkenabhängigen Messungen an den Goldnanostäbchensuspensionen.

Sind die Translations- und Rotationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen bekannt, lassen sich aus diesen die Länge und Breite der Stäbchen bestimmen. Im Gegensatz zu den zylindrischen, polymerhaltigen Mizellen, die mittels Broersma-Modell analysiert wurden, s. Abb. 4.20, müssen die Endeffekt-Korrekturterme von Gl. 3.56 und Gl. 3.55 angepasst werden, da das Aspektverhältnis der Goldnanostäbchen außerhalb des Gültigkeitsbereiches des Broersma-Modells liegt. Eine korrekte Beschreibung der Korrekturterme liefern Tirado et al.^[66], s. Kap. 3.2.3, da ihr Modell zur Beschreibung starrer Zylinder in einem Bereich von $2 < \frac{L}{d} < 20$ gültig ist. Die berechneten Längen und Breiten der Zylinder sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von „Probe 2b“ werden im Nachfolgenden vorgestellt und diskutiert. Es zeigt sich, dass die mittels DLS, SAXS und TEM bestimmten

Probe	Länge/ nm (DLS)	Breite/ nm (DLS)	Aspect Ratio
Probe 1	47	21	2.2
Probe 2b mit PI-b-PPS Schale	55	19	2.9

Tabelle 6.1.: Länge und Breite der Goldnanorods aus DLS mit Tirado Modell^[66].

Längen und Breiten der Goldnanostäbchen alle in derselben Größenordnung liegen, s. Tab. 5.2, Tab. 4.4 und Tab. 6.1, sodass die Auswertung von Intensitätsautokorrelationsfunktionen mittels globalen Fitmodellen, s. Gl. 6.22 und Gl. 6.23, als eine zulässige Methode zur Größenbestimmung der Stäbchen gilt. Werden Goldnanostäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS, suspendiert in Hexan (THF oder Chloroform) („Probe 2b“, s. Tab. 6.1), betrachtet, dann ergibt sich für die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen in der VV-Geometrie, der in Abb. 6.24a dargestellte Abfall. Die aufgenommenen Daten lassen sich mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.22 beschreiben. Im Gegensatz zu den Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser, s. Abb. 6.22a, kann bei den gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in der VV-Geometrie keine deutliche Trennung der zwei Bewegungsprozesse (Translation und Rotation) erkannt werden, s. Abb. 6.24a. Dennoch zeigt der negative Logarithmus der Intensitätsautokorrelationsfunktionen, normiert auf die Amplitude A , aufgetragen gegen die Zeit t in einem doppelt-logarithmisch dargestellten Plot, s. Abb. 6.24b, dass sich die aufgenommenen Daten nur mit zwei Geradensteigungen beschreiben lassen. Dies bedeutet, dass der Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen durch eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen Relaxationen (Translation D_{trans} und q -unabhängige Rotation $D_{\text{rot,s}}$) hervorgerufen wird, s. Gl. 3.47. Die Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Goldnanostäbchen + PI-b-PPS, suspendiert in Hexan („Probe 2b“), gemessen in der VH-Geometrie, sind in Abb. 6.25a dargestellt. Der negative Logarithmus von $g_2 - 1$ aufgetragen gegen die Zeit, s. Abb. 6.25b, liefert für Messungen in der VH-Geometrie ebenfalls eine Überlagerung von zwei Bewegungen. Im Gegensatz dazu wurde der Abfall der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Wasser („Probe 1“), in der VH-Geometrie, s. Abb. 6.22a, nur durch die q -unabhängige Rotationsdiffusion der Stäbchen hervorgerufen. In Abb. 6.25a findet eine Überlagerung der durch Plasmonen verstärkten q -unabhängigen Rotation mit der Stäbchenrotation um die kurze und lange Achse der Stäbchen statt. Zur Beschreibung der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in der VH-Geometrie muss deshalb das globale Fitmodell aus Gl. 6.23 folgendermaßen angepasst werden:

$$(g_2 - 1)_{\text{VH}} = \left(A \cdot \exp(-6D_{\text{rot,s}}t) + (1 - A) \cdot \exp(-t(D_{\text{trans}}q^2 + 6D_{\text{rot,l}})) \right)^2 \quad (6.24)$$

$D_{\text{rot,s}}$ gibt die schnelle, q -unabhängige Rotation der Goldnanostäbchen an. $D_{\text{rot,l}}$ beschreibt die langsame, q -abhängige Rotation der Stäbchen. D_{trans} und $D_{\text{rot,s}}$ werden durch das globale Fitmodell, s. Gl. 6.22, welches an die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen in der VV-Geometrie, angepasst wird, ermittelt und als feste Werte in das globale Fitmodell, s. Gl. 6.24, zur Beschreibung der Korrelationsfunktionen, gemessen in der VH-Geometrie, eingesetzt, s. Abb. 6.25a. Somit müssen zur Beschreibung der VH-Daten, s. Abb. 6.25a, nur noch die winkelabhängigen Amplituden A sowie der langsame Rotationsdiffusionskoeffizient $D_{\text{rot,l}}$ ermittelt werden.

Zur anschaulicheren Darstellung der auftretenden Prozesse werden alle aufgenommenen Daten ebenfalls mit einer Summe aus KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.47, beschrieben. Die Streckungsparameter $\beta_{1,2}$

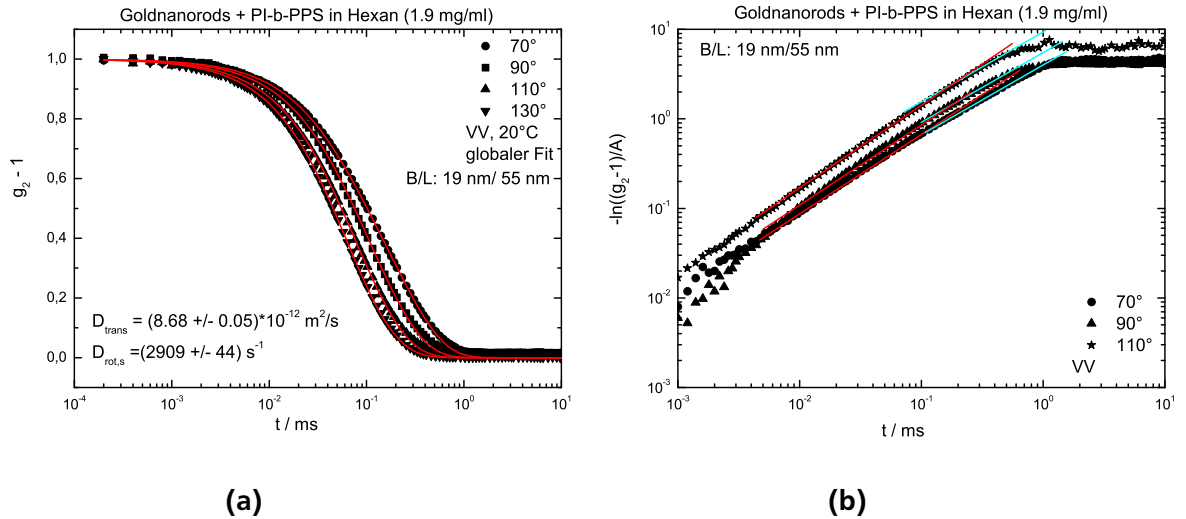


Abbildung 6.24.: (a) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan („Probe 2b“), gemessen in der VV-Geometrie; rote Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.22. (b) Negativer Logarithmus der Intensitätsautokorrelationsfunktionen aufgetragen gegen die Zeit, gemessen in der VV-Geometrie.

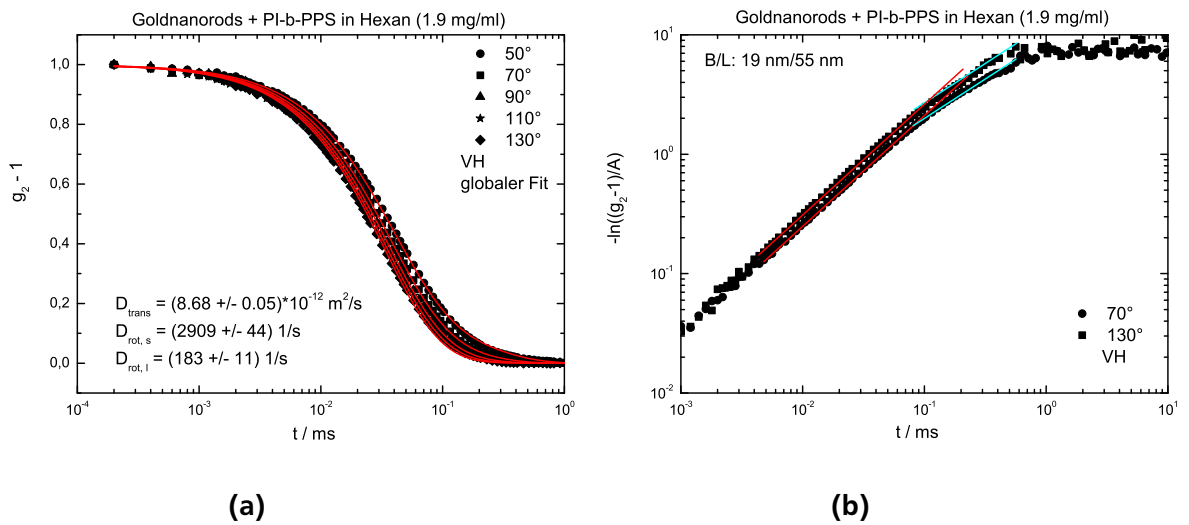


Abbildung 6.25.: (a) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan („Probe 2b“), gemessen in der VH-Geometrie; rote Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.24. (b) Negativer Logarithmus der Intensitätsautokorrelationsfunktionen aufgetragen gegen die Zeit, gemessen in der VH-Geometrie.

variieren in der VV-Geometrie zwischen 0.94 und 1, und in der VH-Geometrie zwischen 0.78 und 1. Die inversen Relaxationszeiten, die sich aus den einzelnen KWW-Fitfunktionen ergeben, sind in Abb. 6.26 dargestellt. Die mit Hilfe der KWW-Fitfunktionen, s. Abb. 6.26, und über die globale Auswertung, s. Abb. 6.24a und Abb. 6.25a, ermittelten Werte für die Translations- und die Rotationsdiffusionskoeffizienten liegen in denselben Größenordnungen.

In Abb. 6.26 ist deutlich zu erkennen, dass es einen q -unabhängigen und zwei q -abhängige Prozesse gibt. Der Rotationsdiffusionskoeffizient, der sich aus dem q -unabhängigen Prozess ergibt, kann mit der

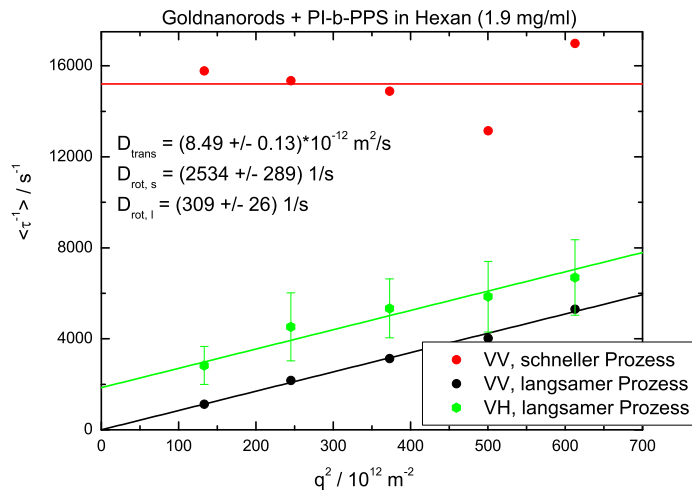


Abbildung 6.26.: Inverse Relaxationszeiten aufgetragen gegen q^2 für alle Prozesse in „Probe 2b“, gelöst in Hexan.

Rotation der Goldstäbchen um ihre kurze Seite assoziiert werden. Aus der langsamen Rotationsdiffusionskonstanten (Rotation der Stäbchen um alle Achsen) und dem langsamen Translationsdiffusionskoeffizienten können nach Tirado die Länge und Breite der Goldstäbchen bestimmt werden, s. Tab. 6.1.

Die in der VV- und VH-Geometrie gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen + PI-b-PPS („Probe 2b“, s. Tab. 6.1), suspendiert in THF oder Chloroform, zeigen dieselben Abfälle wie die Messungen der Stäbchen, suspendiert in Hexan, s. Abb. 6.24a und Abb. 6.25a. Somit ist sichergestellt, dass die Stäbchen, wenn sie getrocknet und in andere Lösungsmittel suspendiert werden, s. Kap. 4.2.1, nicht zerstört werden oder große Aggregate bilden, die die detektierbare Streuung verändern.

Das Verhältnis der winkelabhängigen Amplituden $(1 - A)/A$, welches sich aus der Auswertung der Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen in der VV-Geometrie, aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.22 ergibt, ist für vier Goldnanorodssuspensionen in Abb. 6.27 dargestellt. Die Amplitude A gibt die Amplitude des Abfalls von $g_2 - 1$ an, der aus der Translationsdiffusion der Goldnanostäbchen folgt. Die Amplitude $1 - A$ aus Gl. 6.22 beschreibt den Abfall, der sich aus der q -unabhängigen Rotation der Stäbchen ergibt. Je größer das Verhältnis der Amplituden ist, desto stärker ist die anisotrope Streuung, die in der VV-Geometrie detektiert wird^[156]. In Abbildung 6.27 ist deutlich zu erkennen, dass das Verhältnis der identischen Stäbchen, suspendiert in Hexan, THF und Chloroform geringer ist als das Amplitudenverhältnis der Stäbchen mit einer Länge und Breite von 47 nm bzw. 21 nm, suspendiert in Wasser. Das Amplitudenverhältnis der Stäbchen, suspendiert in Wasser, ist größer, da bei der verwendeten Wellenlänge von 632.8 nm eine stärkere Beeinflussung der Streuung durch auftretende Plasmonen stattfindet und damit eine Verstärkung der q -unabhängigen Rotation auftritt, vgl. Abb. 6.20. Dieser Effekt wurde ebenfalls von Haghighi et al. beobachtet^[156].

6.3.2 Orientierung von Goldnanostäbchen

In diesem Kapitel werden die feldstärkenabhängigen DLS-Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, Chloroform und Hexan vorgestellt („Probe 2b“).

Wie bereits geschildert, sollen die Ergebnisse der Messungen an der THF-Goldnanostäbchensuspension verdeutlichen, dass die beobachtbaren, feldstärkenabhängigen Effekte wie Konvektion und Auftreten von Dampfblasen durch den dielektrischen Verlust des Tetrahydrofurans erzeugt werden, vgl. Kap. 6.2. Zusätzlich soll geklärt werden, ob bei den feldstärkenabhängigen Messungen der Stäbchen, suspendiert in Chloroform, dieselben Effekte beobachtbar sind.

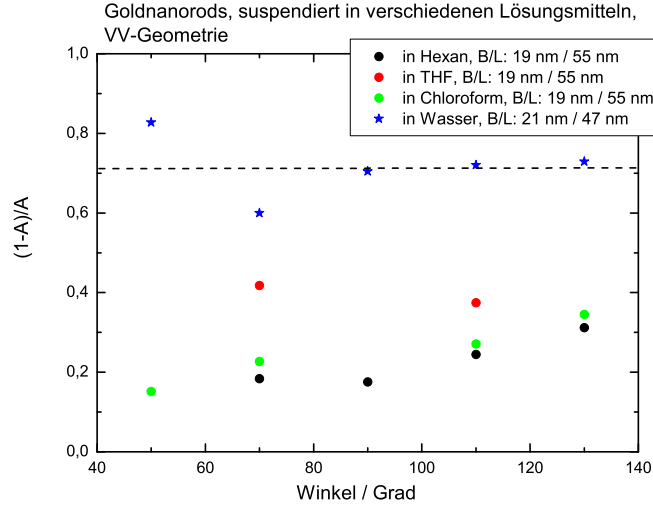


Abbildung 6.27.: Verhältnis der winkelabhängigen Amplituden, die sich aus dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.22 für vier unterschiedliche Goldnanorodssuspensionen („Probe 1“ und „Probe 2b“) ergeben. Bei den Kreisen handelt es sich um die identischen Stäbchen, suspendiert in verschiedenen Lösungsmitteln („Probe 2b“).

Um den feldstärkenabhängigen Orientierungsprozess der Goldnanostäbchen, s. Kap. 5.2, untersuchen zu können, werden die Stäbchen aufgrund des geringen dielektrischen Verlustes, s. Abb. 6.5, in Hexan suspendiert und die Streuung der Stäbchen wird feldstärkenabhängig detektiert.

Die feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$, gemessen in der VV-Geometrie, von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, sind in Abb. 6.28a dargestellt. An die gemessenen Daten wurde aufgrund der auftretenden Oberflächenplasmonen, s. Kap. 6.3.1, eine Summe aus zwei KWW-Fitfunktionen angepasst, s. Gl. 3.47. Es zeigt sich, dass beide Streckungsparameter $\beta_{1,2}$ feldstärkenabhängig größer als eins werden, s. Abb. 6.28a. Wird das Feld wieder abgeschaltet, erhält man den ursprünglichen Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktion, s. Abb. 6.28a. Dasselbe Verhalten zeigt sich bei den Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, s. Abb. 6.3. Es kann davon ausgegangen werden, dass wie bei den Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, ebenfalls eine Überlagerung mehrerer Bewegungsprozesse den Abfall der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, beeinflusst, da durch den hohen dielektrischen Verlust von THF der Suspension Wärme zugefügt wird.

Die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Stäbchen, suspendiert in THF, gemessen bei 2.5 kV/5 mm, s. Abb. 6.28b, lassen sich analog zu den feldstärkenabhängigen Messungen von Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8 beschreiben. Das Modell beinhaltet die Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung und die Relaxation von Dampfblasen, s. Kap. 6.2.1.1.

Aufgrund der durch die Plasmonen verstärkten Rotationsdiffusion der Stäbchen muss das globale Fitmodell aus Gl. 6.8 jedoch folgendermaßen für feldstärkenabhängige Messungen in der VV-Geometrie angepasst werden, vgl. Gl. 6.22:

$$(g_2 - 1)_{VV} = E_1 \cdot \left(A_1 \cdot (B_1 \cdot \exp(-6D_{\text{rot},s}t) + (1 - B_1) \cdot \exp(-tD_{\text{trans}}q^2))^2 \cdot \exp\left(\frac{-v^2t^2}{w_1^2}\right) \right) + E_1 \cdot \left((1 - A_1) \cdot \exp\left(\frac{-v^2t^2}{(w_2(z))^2}\right) \right) + (1 - E_1) \cdot \exp\left(\frac{-t}{\tau_{\text{Dampf}}}\right) \quad (6.25)$$

Es zeigt sich, dass sich die aufgenommenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen in Abb. 6.28b sehr gut mit dem globalen Fitmodell aus Gl. 6.25 beschreiben lassen. Die Werte, die sich für die Rotations- und

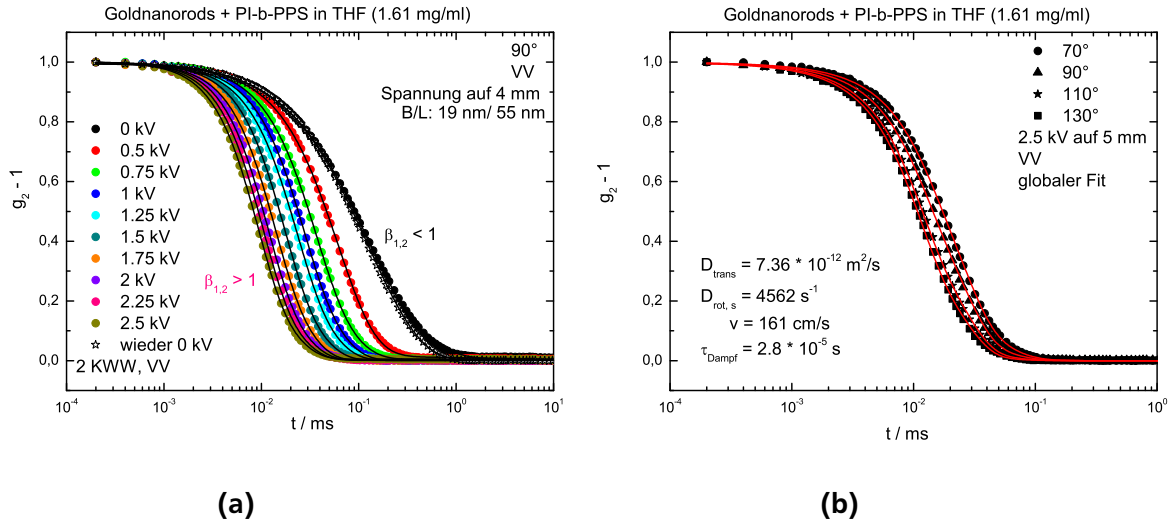


Abbildung 6.28.: (a) Spannungsabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF („Probe 2b“), gemessen bei 90° in der VV-Geometrie; die schwarzen Linien resultieren aus einer Summe zweier KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.47. (b) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 2.5 kV in der VV-Geometrie, von Goldnanostäbchen, suspendiert in THF; die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.25.

Translationsdiffusion der Stäbchen, suspendiert in THF, feldstärkenabhängig ergeben, sind in Abb. 6.31a und Abb. 6.31b dargestellt. Die Driftgeschwindigkeit v und die Relaxationszeit der Dampfblasen τ_{Dampf} sind in Abb. 6.33a und Abb. 6.33b aufgezeigt.

Werden die Goldnanostäbchen nun in Chloroform suspendiert und feldstärkenabhängig mittels DLS untersucht, dann ergeben sich die in Abb. 6.29a spannungsabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 90°. Wie bei den Messungen der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF, s. Abb. 6.28a, lassen sich die aufgenommenen Daten mit einer Summe aus zwei KWW-Funktionen beschreiben, s. Gl. 3.47. Beide Streckungsparameter $\beta_{1,2}$ werden ebenfalls feldstärkenabhängig größer als eins, s. Abb. 6.29a.

Die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 2.5 kV, können sehr gut mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.25 beschrieben werden, s. Abb. 6.29b. Somit kann davon ausgegangen werden, dass trotz des geringeren dielektrischen Verlustes von Chloroform im Vergleich zu dem Verlust von THF, s. Abb. 6.5, feldstärkenabhängige Effekte wie Konvektion und Dampfblasenrelaxationen bei den Stäbchen, suspendiert in Chloroform, auftreten und den Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen beeinflussen, s. Abb. 6.29b.

Ebenso lässt sich anhand des feldstärkenabhängigen Exponenten z , s. Gl. 6.2, feststellen, dass dieser zwischen 1 und 2 variiert, wenn Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, feldstärkenabhängig mittels DLS untersucht werden. Die Werte von z , s. Abb. 6.30, spiegeln eine Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung wider, s. Kap. 6.2.

Die feldstärkenabhängigen Diffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, s. Gl. 6.25, suspendiert in THF oder Chloroform, sind in Abb. 6.31a und Abb. 6.31b dargestellt. Die spannungsabhängige Erhöhung der Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 6.31a, hängt von dem dielektrischen Verlust der verschiedenen Lösungsmittel ab. Je größer der Verlust ist, s. Abb. 6.5, desto mehr lokale Wärme kann auf die Suspensionen wirken und die dynamische Viskosität der Lösungsmittel durch Temperaturerhöhung verringern, s. Kap. 6.2.1.1.

Anhand der temperaturabhängigen Viskosität von THF, s. Abb. 6.16a, lässt sich die temperaturabhängige Translationsdiffusion ermitteln, s. Kap. 6.2.1.1, und mit der feldstärkenabhängigen Translationsdiffusion

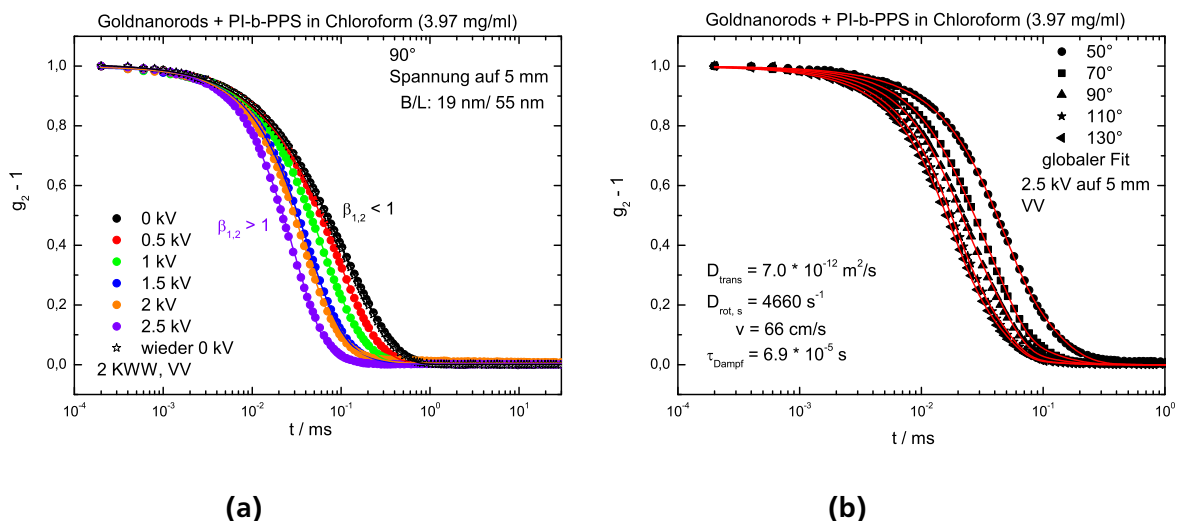


Abbildung 6.29.: (a) Spannungsabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Chloroform („Probe 2b“), gemessen bei 90° in der VV-Geometrie; die Linien resultieren aus einer Summe zweier KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.47. (b) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 2,5 kV in der VV-Geometrie, von Goldnanostäbchen, suspendiert in Chloroform; die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.25.

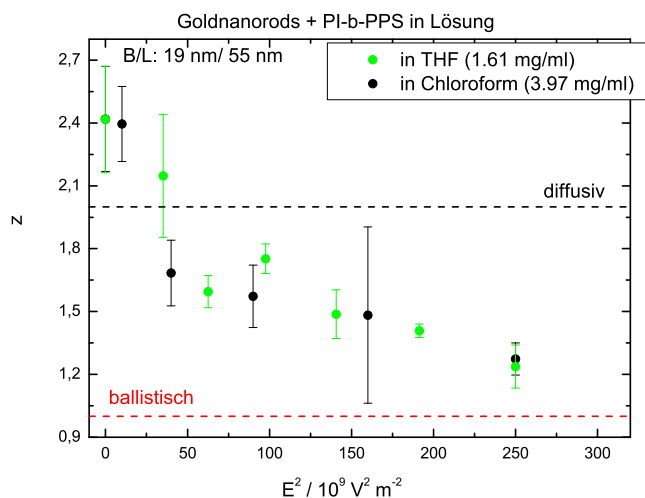
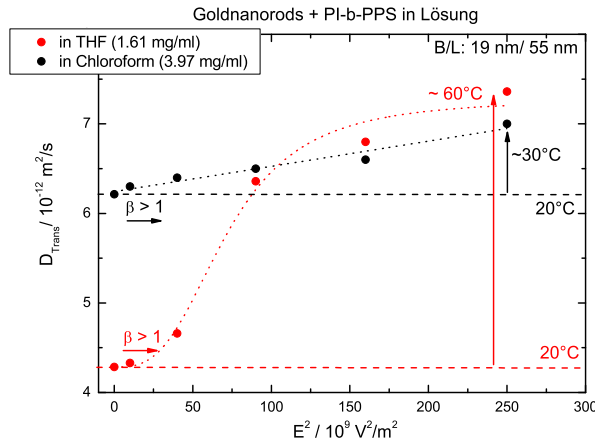


Abbildung 6.30.: Abhängigkeit des Exponenten z , s. Gl. 6.2, der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, vom Quadrat der elektrischen Feldstärke.

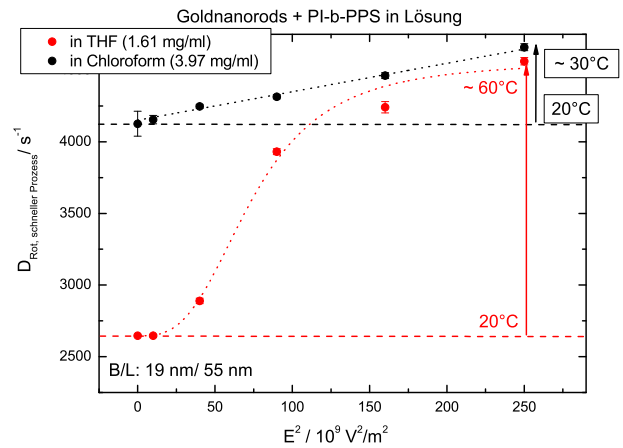
der Goldnanostäbchen vergleichen. Daraus folgt, dass sich die Temperatur der THF-Suspension bei einer Feldstärke von 2,5 kV/5 mm um $\approx 40^\circ\text{C}$ erhöht, s. Abb. 6.31a. Diese Temperaturerhöhung liegt in derselben Größenordnung wie die Temperaturerhöhung der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen unter demselben Feldeinfluss, s. Abb. 6.17.

Die Temperatur der Goldnanostäbchen-Chloroform-Suspension bei einer Feldstärke von 2,5 kV/5 mm erhöht sich um $\approx 10^\circ\text{C}$ [165], wenn die Messungen der winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen ohne Feldeinfluss bei 20°C durchgeführt werden, s. Abb. 6.31a.

Die durch den dielektrischen Verlust der Lösungsmittel globale Temperaturerhöhung der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, gemessen unter Feldeinfluss, kann durch Wärmebilder, auf-



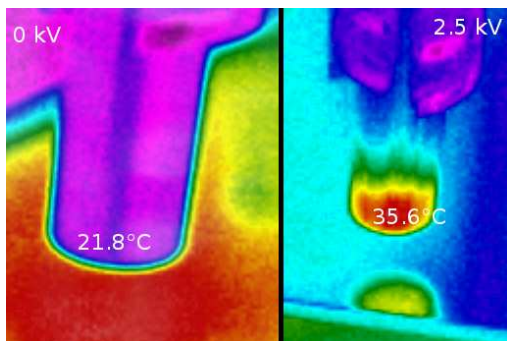
(a)



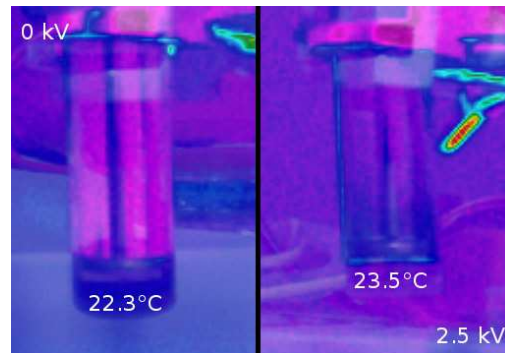
(b)

Abbildung 6.31.: (a) Feldstärkenabhängige Translationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF und Chloroform.
(b) Feldstärkenabhängige Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{rot,s}$ der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF und Chloroform.

genommen mittels Wärmebildkamera, dargestellt werden. Es zeigt sich, dass die globale Temperatur der THF-Stäbchen-Suspension um $\approx 14^\circ\text{C}$ erhöht wird, wenn ein elektrisches Feld auf die Probe wirkt, s. Abb. 6.32a, und bei der Goldnanostäbchen-Chloroform-Suspension um 1°C erhöht wird, s. Abb. 6.32b.



(a)



(b)

Abbildung 6.32.: Wärmebilder der Goldstäbchen + PI-b-PPS Schale ohne und mit elektrischem Feldeinfluss
(a) suspendiert in THF.
(b) suspendiert in Chloroform.

Die ermittelten Rotationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, des schnellen Prozesses aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.25 sind in Abb. 6.31b dargestellt. Es zeigt sich, dass die Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{rot,s}$, die die Rotation der Stäbchen um ihre kurze Achse widerspiegeln, abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke ansteigen. Dieser Effekt ist wiederum durch die Temperaturerhöhung der Suspension und der damit verbundenen Änderung der Viskosität erklärbar, s. Abb. 6.31a und Abb. 6.31b.

Die Driftgeschwindigkeiten v der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, die sich aus der Konvektionsbewegungen ergeben, s. Gl. 6.25, sind feldstärkenabhängig in Abb. 6.33a dargestellt. Aufgrund des höheren dielektrischen Verlustes von THF im Vergleich zu Chloroform, s. Abb. 6.5, ist

die feldstärkenabhängige Driftgeschwindigkeit der Stäbchen, suspendiert in THF, um einen Faktor ≈ 6 schneller als die Geschwindigkeit der Stäbchen, suspendiert in Chloroform, s. Abb. 6.33a. Die ermittelten Geschwindigkeiten liegen in derselben Größenordnung wie die Driftgeschwindigkeit der Polystyrolkugeln, suspendiert in THF, gemessen unter Feldeinfluss, s. Abb. 6.18 und sind vergleichbar zu Ergebnissen aus der Literatur^[140].

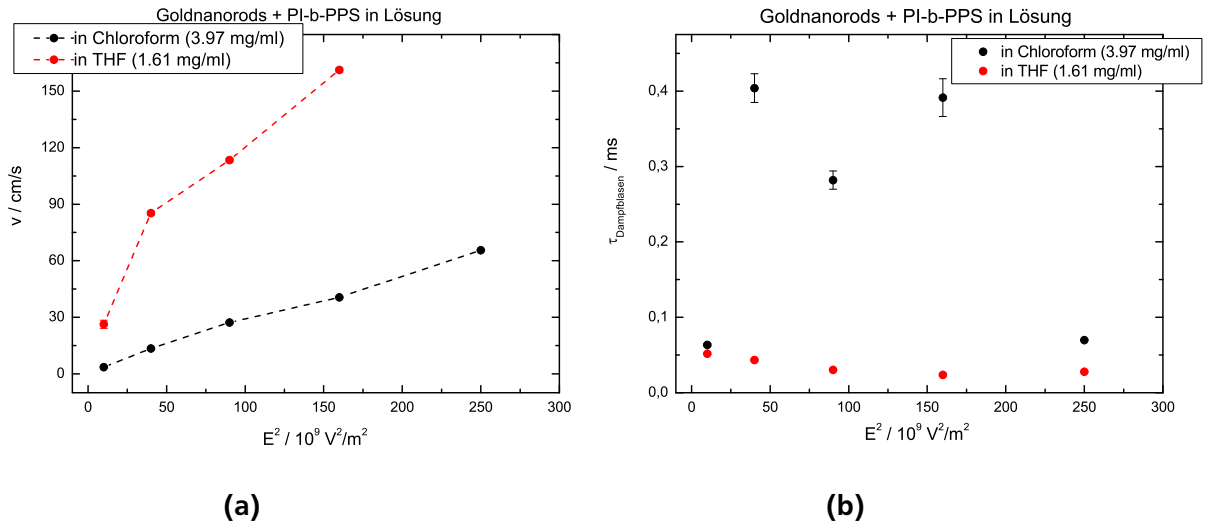


Abbildung 6.33.: (a) Feldstärkenabhängige Driftgeschwindigkeiten v der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF und Chloroform. (b) Feldstärkenabhängige Relaxationszeit der Dampfblasen, die aufgrund der hohen dielektrischen Verluste von THF und Chloroform bei feldstärkenabhängigen Messungen auftreten.

Die Relaxationszeiten der auftretenden Dampfblasen in Chloroform und THF sind in Abb. 6.33b dargestellt. Die Relaxationszeiten der Blasen in der Goldstäbchen-THF-Probe sind feldstärkenabhängig (nahezu) konstant. In Chloroform nimmt die Relaxationszeit dagegen bei höherer Feldstärke ab. Der Grund dafür ist nicht bekannt.

Nach Gleichung 6.18 lässt sich aus der Driftgeschwindigkeit v der Radius der Dampfblasen abschätzen. In THF würde der Blasenradius bei der gemessenen Driftgeschwindigkeit $v \approx 161 \text{ cm/s}$, s. Abb. 6.33a, ca. $540 \mu\text{m}$ betragen. Der Radius der Dampfblasen in der Chloroform-Suspension würde einen Wert von $\approx 330 \mu\text{m}$ bei einer Driftgeschwindigkeit von $v \approx 66 \text{ cm/s}$, s. Abb. 6.33a, besitzen. Allerdings sind die Werte für die Blasenradien, wie in Kap. 6.2.1.1 geschildert, nur „Richtwerte“, da die Blasen bei diesen Driftgeschwindigkeiten eigentlich nicht mehr als kugelförmige Objekte angenommen werden können. Die Aufenthaltsdauer der als Kugeln angenommenen Blasen ($\tau_{\text{Chloro}} \approx 0,4 \text{ ms}$, $\tau_{\text{THF}} \approx 0,17 \text{ ms}$) bei diesen Driftgeschwindigkeiten bzw. diesen elektrischen Feldstärken liegt in derselben Größenordnung wie die bestimmten Relaxationszeiten τ_{Dampf} der Blasen, s. Abb. 6.33b.

In Abbildung 6.34a sind die feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, gemessen in der VV- und VH-Geometrie bei 90° dargestellt. Die Goldnanostäbchen werden wegen des geringen dielektrischen Verlustes in Hexan suspendiert, s. Abb. 6.5, da dadurch verhindert werden soll, dass Konvektion und Dampfblasen den Abfall der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen beeinflussen. Somit soll ein feldstärkenabhängiger Orientierungsprozess der Goldnanostäbchen untersucht werden können, s. Kap. 6.3 und Kap. 5.2.

Im Gegensatz zu den feldstärkenabhängigen Messungen der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, s. Abb. 6.28a und Abb. 6.29a, liegen die Streckungsparameter $\beta_{1,2}$, gemessen in der VV- und VH-Geometrie, feldstärkenabhängig immer bei einem Wert von kleiner als eins, s. Abb. 6.34a. Dieser

Effekt deutet daraufhin, dass in der Goldnanostäbchen-Hexan-Suspension keine Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung auftritt, wenn ein äußeres elektrisches Feld auf die Suspension wirkt. Für den feldstärkenabhängigen Exponenten z aus Gl. 6.2 ergibt sich ein Wert von ≈ 2 , sodass bestätigt wird, dass die Stäbchen, suspendiert in Hexan, unter Feldeinfluss frei diffundieren können und keine Konvektion in der Suspension auftritt. Da bei den feldstärkenabhängigen Messungen der Intensitäts-

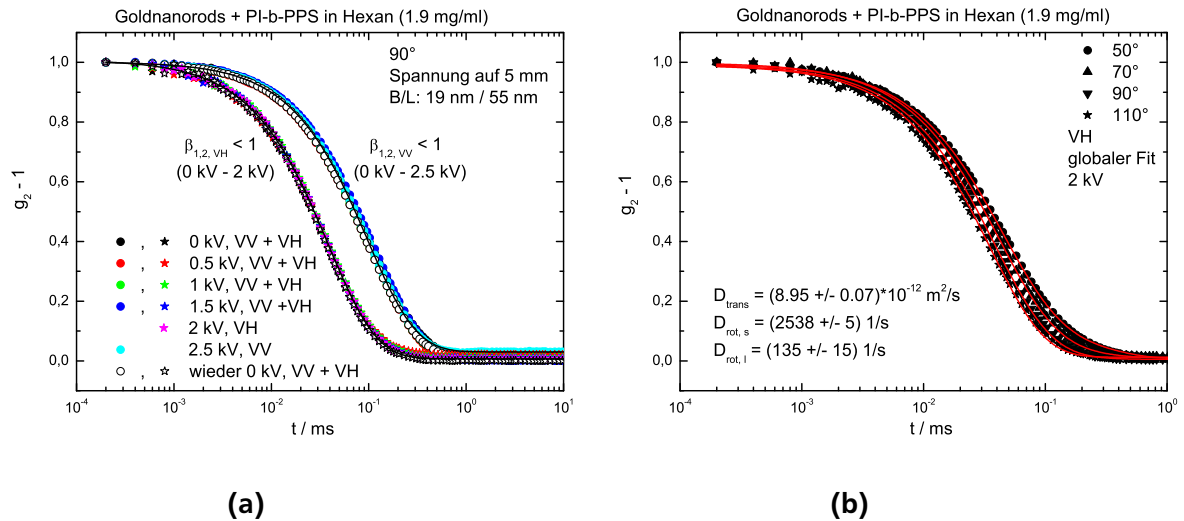


Abbildung 6.34.: (a) Spannungsabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan („Probe 2b“), gemessen in der VV- und VH-Geometrie. Die schwarzen Linien resultieren aus einer Summe von zwei KWW-Fitfunktionen, s. Gl. 3.47. (b) Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen bei 2 kV, gemessen in der VH-Geometrie; die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.24.

autokorrelationsfunktionen nur diffusive Prozesse (Rotation und Translation) den Abfall der jeweiligen Korrelationsfunktion beeinflussen, können die aufgenommenen Daten in der VH- und VV-Geometrie im Gegensatz zu den feldstärkenabhängigen Messungen von Goldnanostäbchen, suspendiert in Chloroform oder THF, s. Abb. 6.28b und Abb. 6.29b, mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.24 (VH-Geometrie) bzw. mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.22 (VV-Geometrie) beschrieben werden, s. Kap. 6.3.1.

In Abb. 6.34b sind die winkelabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen der Stäbchen, suspendiert in Hexan, gemessen bei 2 kV in der VH-Geometrie, dargestellt. An die gemessenen Daten wurde das globale Fitmodell aus Gl. 6.24 angepasst. Es zeigt sich, dass das Modell die Daten sehr gut beschreibt und somit der feldstärkenabhängige Translations- und der langsame und schnelle Rotationsdiffusionskoeffizient der Goldnanostäbchen ermittelt werden kann, vgl. Abb. 6.24a und Abb. 6.25a.

Die Translationsdiffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, aufgetragen gegen das Quadrat der elektrischen Feldstärke sind in Abb. 6.35 dargestellt. Die Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{rot,s}$ und $D_{rot,l}$ sind abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke in Abb. 6.36a und in Abb. 6.36b aufgezeigt. Es zeigt sich, dass die Diffusionskoeffizienten der Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, in den Abbildungen 6.35, Abb. 6.36a und Abb. 6.36b unabhängig von der angelegten Feldstärke (nahezu) konstant sind. Da keine systematische Änderung der Translations- und Rotationsdiffusion feldstärkenabhängig festgestellt werden kann, wird davon ausgegangen, dass keine Orientierung der Stäbchen durch das äußere elektrische Feld stattfindet. Würde eine Orientierung der Stäbchen auftreten, müsste eine Änderung der Diffusionskoeffizienten messbar sein.

Der Grund dafür, dass kein Orientierungsprozess der Stäbchen, suspendiert in Hexan, beobachtbar ist, ist unabhängig von Effekten wie Konvektion und Relaxation von Dampfblasen, da im Gegensatz zu den Stäbchen, suspendiert in Chloroform oder THF, beide Prozesse die Diffusion der Stäbchen, suspendiert in Hexan, nicht beeinflussen, wenn ein elektrisches Feld auf die Stäbchensuspension wirkt.

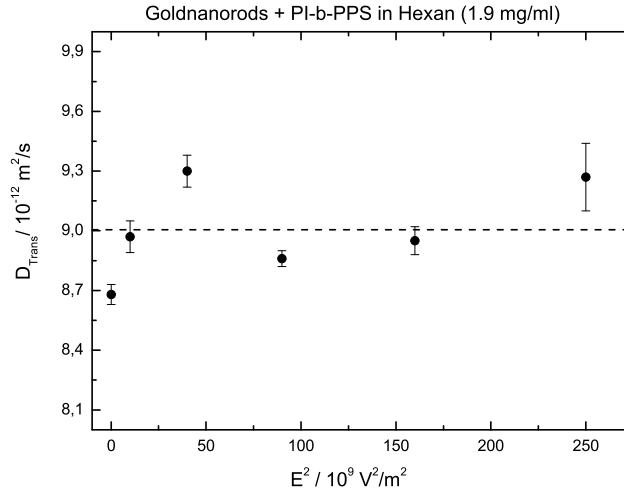


Abbildung 6.35.: Feldstärkenabhängige Translationsdiffusionskoeffizienten D_{trans} der Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.24 bzw. Gl. 6.22.

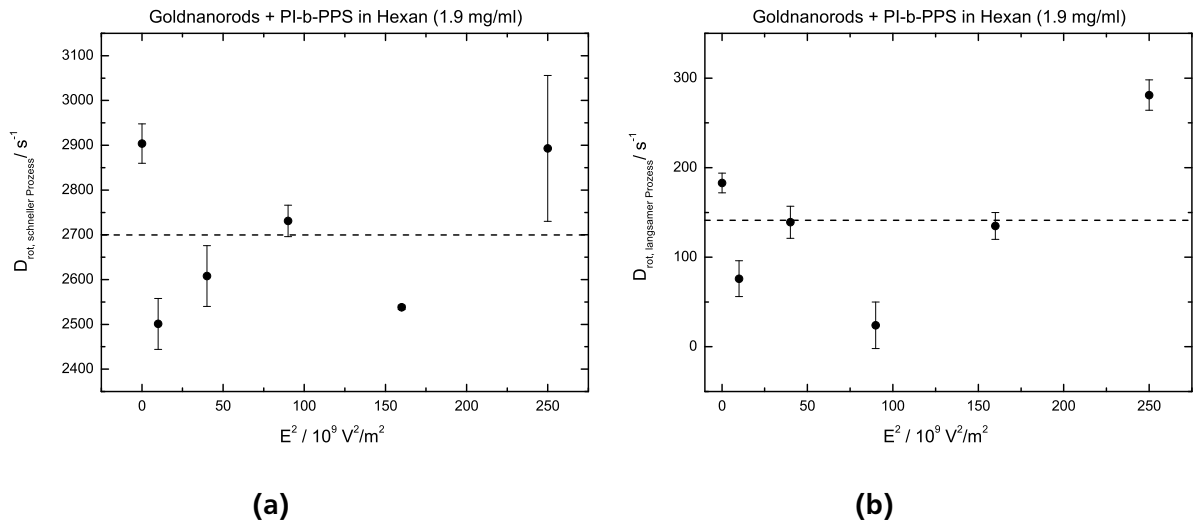


Abbildung 6.36.: (a) Feldstärkenabhängige schnelle Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{\text{rot,s}}$ der Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, ermittelt aus Gl. 6.22.
(b) Feldstärkenabhängige langsame Rotationsdiffusionskoeffizienten $D_{\text{rot,l}}$ der Goldnanostäbchen in Hexan, ermittelt aus Gl. 6.24.

Die verwendete, maximale Feldstärke von 2.5 kV/5 mm könnte nach Gleichung 5.22 zu gering sein, um einen Orientierungsprozess der Goldnanostäbchen hervorzurufen. Nach Gleichung 5.22 liegt die Übergangsfeldstärke, oberhalb derer eine Orientierung der Stäbchen, suspendiert in Hexan, erzeugt wird, bei $\approx 3.6 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ und ist damit um einen Faktor von ≈ 10 größer als die maximal zur Verfügung stehende Feldstärke.

Um einen Orientierungsprozess von Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, mittels DLS untersuchen zu können, müssten bei einer maximalen Feldstärke von $5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ nach Gl. 5.22 die Stäbchen mit einer Breite von 19 nm über eine Länge von $\approx 200 \text{ nm}$ statt über eine Länge von 55 nm, s. Abb. 6.34a, verfügen.

6.4 Polymeraggregate unter Feldeinfluss

Feldstärkenabhängige Messungen der Intensitätsautokorrelationsfunktionen von Partikeln, suspendiert in THF oder Chloroform, zeigen aufgrund des hohen dielektrischen Verlustes der Lösungsmittel, s. Abb. 6.5, dass neben der Diffusion der Partikel (Polystyrolkugeln und Goldnanostäbchen) weitere Prozesse wie die Konvektion und die Relaxation von Dampfblasen auftreten, s. Kap. 6.2 und Kap. 6.3.

Die kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS, s. Kap. 4.1, liegen in einer Mischung aus Hexan und THF vor. Anhand der feldstärkenabhängigen Messungen der zylindrischen Aggregate soll geklärt werden wie die Konzentration an THF im Vergleich zur Hexankonzentration in der Suspension die Messungen unter Feldeinfluss beeinflusst.

Die Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei einer Feldstärke von 3.5 kV/3mm in der VV-Geometrie, zweier zylindrischer Proben aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF, s. Kap. 4.1, sind in Abb. 6.37a (THF-Konzentration: 5 %) und in Abb. 6.37b (THF-Konzentration: 17 %) dargestellt. An die gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen wurde das globale Fitmodell aus Gl. 6.8 angepasst, da zusätzlich zur Diffusion der zylindrischen Mizellen Konvektions- und Dampfblasenprozesse auftreten, vgl. Kap. 6.2, wenn ein elektrisches Feld auf die Zylinder in der Hexan-THF-Mischung wirkt.

Im Gegensatz zu den Goldnanostäbchen, suspendiert in verschiedenen Lösungsmitteln, beeinflussen keine Plasmoneneffekte, s. Kap. 6.3.1, die Intensitätsautokorrelationsfunktionen der zylindrischen Polymermizellen.

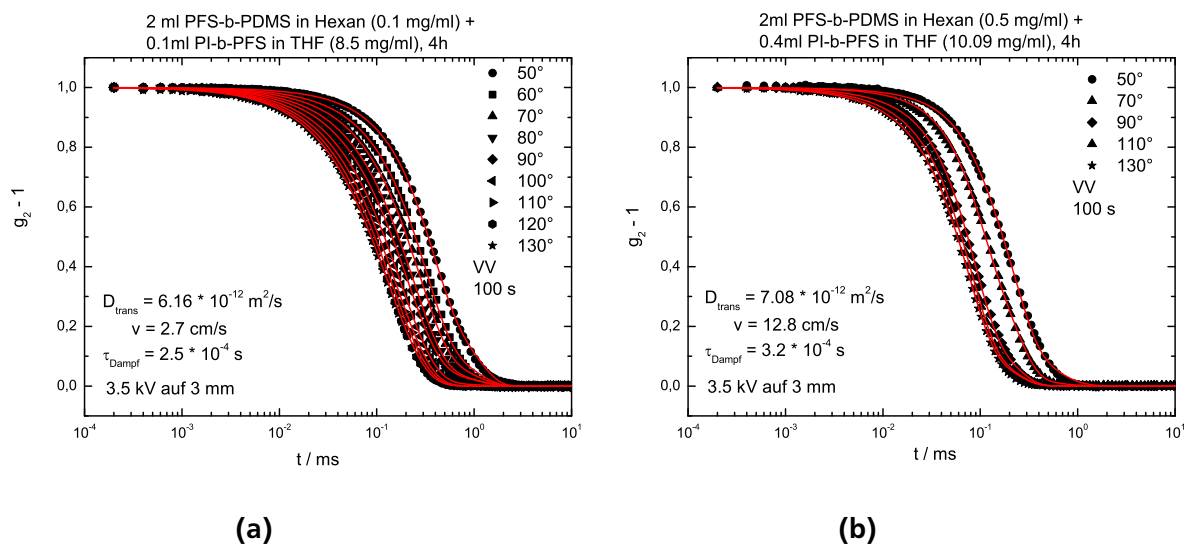


Abbildung 6.37.: Winkelabhängige Intensitätsautokorrelationsfunktionen, gemessen bei 3.5 kV/3mm in der VV-Geometrie; die roten Linien resultieren aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8; (a) zylindrische Mizellen mit einer Länge von 510 nm und einer Breite von 60 nm; THF-Konzentration: 5 %. (b) zylindrische Mizellen mit einer Länge von 512 nm und einer Breite von 60 nm; THF-Konzentration: 17 %.

Es zeigt sich, dass das globale Fitmodell aus Gl. 6.8 die Intensitätsautokorrelationsfunktionen in Abb. 6.37a und Abb. 6.37b sehr gut beschreibt.

Zusätzlich zu den hier dargestellten feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen wurden die Korrelationsfunktionen von zwei weiteren zylindrischen Mizellen mit einer Konzentration an THF von 3 % bzw. 9 % in der THF-Hexan-Suspension feldstärkenabhängig untersucht und mit Hilfe des globalen Fitmodells aus Gl. 6.8 beschrieben. Die Längen und Breiten der untersuchten, zylindrischen Proben aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS sowie ihre THF-Konzentration im Vergleich zur Hexan-Konzentration

sind in Tabelle 6.2 aufgeführt. Mit Hilfe des globalen Fitmodells aus Gl. 6.8 und Gl. 4.5 lassen sich

Farbe in Abb. 6.38a	THF-Konz. / %	Hexan-Konz. / %	Breite / nm	Länge / nm
schwarz	3	97	48	300
hellblau	5	95	60	510
rot	9	91	60	512
grün	17	83	48	1730

Tabelle 6.2.: Unterschiedliche zylindrische Mizellen aus PFS-b-PDMS + PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF, s. Kap. 4.1.

die feldstärkenabhängigen Translationsdiffusionskoeffizienten der verschiedenen, zylindrischen Mizellen, die Driftgeschwindigkeiten und die Relaxationen der Dampfblasen ermitteln, vgl. Kap. 6.2. In Abb. 6.38a sind die Translationsdiffusionskoeffizienten der zylindrischen Mizellen aus Tabelle 6.2 dargestellt. Die kürzesten Zylinder, s. Tab. 6.2, verfügen ohne Feldeinfluss über den größten Translationsdiffusionskoeffizienten, s. Abb. 6.38a und Gl. 3.55. Wird die Feldstärke erhöht, s. Abb. 6.38a, dann erhöht sich der Translationsdiffusionskoeffizient der zylindrischen Proben nicht abhängig von der Zylindergröße, sondern abhängig von der Konzentration an THF in der Suspension, s. Tab. 6.2. Je mehr THF in der Suspension vorhanden ist, desto mehr Wärme kann durch den dielektrischen Verlust des Tetrahydrofurans, s. Abb. 6.5, feldstärkenabhängig auf die Suspension wirken, dadurch die Temperatur der Suspension erhöhen und damit die Viskosität der Lösungsmittel verringern, s. Kap. 6.2 und Kap. 6.3. In Abbildung 6.38a ist ebenfalls der Streckungsparameter β für jede Probe eingezeichnet, der sich aus

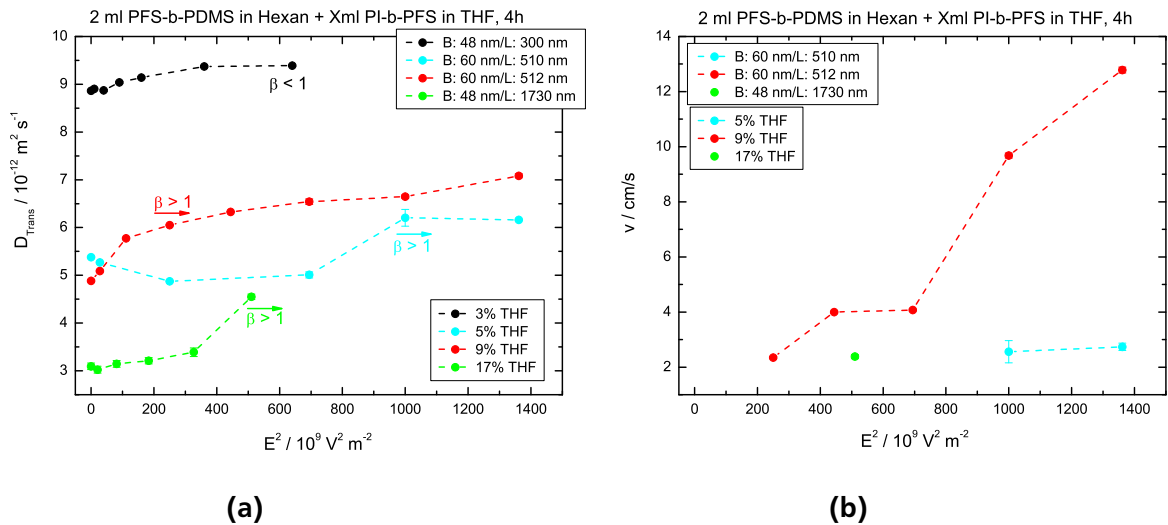


Abbildung 6.38.: (a) Feldstärkenabhängige Translationsdiffusionskoeffizienten der zylindrischen Mizellen aus Tab. 6.2, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 4.5 für $\beta \leq 1$ und nach Gl. 6.8 für $\beta > 1$; die eingezeichneten Linien dienen als Guideline. (b) Feldstärkenabhängige Driftgeschwindigkeiten der zylindrischen Mizellen aus Tab. 6.2, ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8; die eingezeichneten Linien dienen als Guideline.

der KWW-Fitfunktion, s. Gl. 3.43, ergibt. Treten bei den angelegten Feldstärken keine Konvektions- und Dampfblasenrelaxationen in den zylindrischen Polymeraggregatsuspensionen auf, dann bleibt $\beta \leq 1$, vgl. Kap. 6.2. Wird β größer als eins, dann findet eine Überlagerung von diffusiver und ballistischer Bewegung statt und Dampfblasen treten auf. Zur Bestimmung der Translationsdiffusionskoeffizienten der einzelnen zylindrischen Proben werden die Intensitätsautokorrelationsfunktionen für alle Messungen, bei denen $\beta \leq 1$ vorliegt, mit dem globalen Fitmodell nach Gl. 4.5 beschrieben. An alle anderen

Intensitätsautokorrelationsfunktionen mit $\beta > 1$ wird das globale Fitmodell aus Gl. 6.8 angepasst um den Translationsdiffusionskoeffizienten, die Driftgeschwindigkeit und die Dampfblasenrelaxation feldstärkenabhängig für die jeweilige Probe zu erhalten.

In Abbildung 6.38a wird deutlich, dass bei der zylindrischen Probe mit der niedrigsten THF-Konzentration, s. Tab. 6.2, β für alle Feldstärken kleiner als 1 ist und nur die Diffusion der zylindrischen Mizellen den Abfall der Intensitätsautokorrelationsfunktionen vorgibt. Bei der zylindrischen Probe mit einer THF-Konzentration von 5 %, s. Tab. 6.2, treten bei zwei angelegten Feldstärken Konvektions- und Dampfblaseneffekte auf, s. Abb. 6.38a. Wird die THF-Konzentration auf 9 % erhöht, s. Tab. 6.2, findet die freie Diffusion der Zylinder nur unterhalb einer Feldstärke von 1.5 kV/3 mm statt, s. Abb. 6.38a. Die längsten Zylinder (1730 nm), suspendiert in der höchsten THF-Konzentration (17 %), s. Tab. 6.2, verfügen bei einer Feldstärke von 2.5 kV/3 nm über ein $\beta > 1$.

Die Driftgeschwindigkeiten v der zylindrischen Mizellen, die sich aufgrund von Konvektion ergeben, s. Gl. 6.8, sind feldstärkenabhängig in Abb. 6.38b dargestellt. Es zeigt sich, dass die Geschwindigkeit der zylindrischen Mizellen, suspendiert in einer Hexan-THF-Suspension mit einer THF-Konzentration von 9 %, feldstärkenabhängig deutlich schneller ist, als die Driftgeschwindigkeit der Stäbchen in einer 5 %-haltigen THF-Suspension, s. Abb. 6.38b.

Im Vergleich zu den Partikeln (Polystyrolkugeln und Goldnanostäbchen), suspendiert in reinem THF, s. Abb. 6.18 und Abb. 6.33a, liegen die Driftgeschwindigkeiten v der kontrolliert gewachsenen zylindrischen Mizellen in einer Mischung aus Hexan und THF, feldstärkenabhängig, trotz höherer verwendeter Feldstärken, deutlich (Faktor ≈ 10) unterhalb der Driftgeschwindigkeiten von Partikeln, suspendiert in reinem THF, s. Abb. 6.38b.

Die feldstärkenabhängige Relaxationszeit der auftretenden Dampfblasen ist in Abb. 6.39 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Relaxationszeiten unabhängig von der Feldstärke zwischen 0.13 – 0.33 ms va-

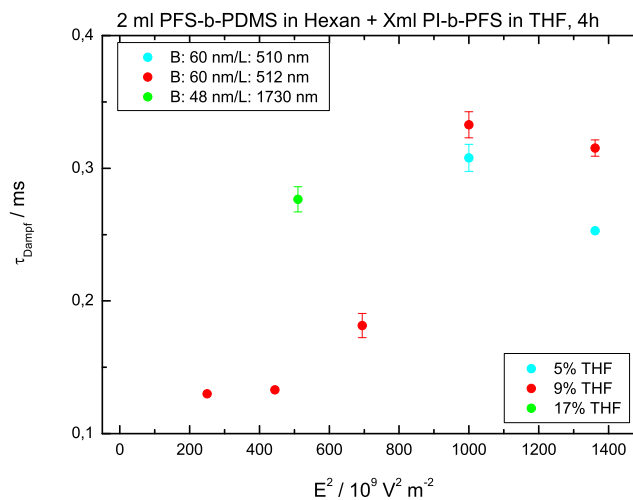


Abbildung 6.39.: Feldstärkenabhängige Relaxationszeit der auftretenden Dampfblasen in den Suspensionen, bestehend aus Hexan + THF und zylindrischen Polymermizellen, s. Tab. 6.2; ermittelt aus dem globalen Fitmodell nach Gl. 6.8.

riieren, s. Abb. 6.39. Diese feldstärkenunabhängige Variation der Relaxationszeiten stimmt mit den Relaxationszeiten, ermittelt aus den feldstärkenabhängigen Messungen der Polystyrolkugeln und der Goldnanostäbchen, suspendiert in THF bzw. Chloroform überein, s. Abb. 6.19 und Abb. 6.33b.

6.5 Zusammenfassung

In Kapitel 6 wurde die *Brownsche* Dynamik anisotroper Partikel, gemessen mittels dynamischer Lichtstreuung vorgestellt. Anhand von Messungen ohne und mit elektrischem Feldeinfluss konnte geklärt werden, wie das Feld die freie Diffusion der Partikel beeinflusst, s. Kap. 6.2, Kap. 6.3 und Kap. 6.4. Unabhängig von der Partikelform treten bei den Suspensionen in einem Lösungsmittel mit hohem dielektrischen Verlust, z.B. THF, Wasser und Chloroform, s. Abb. 6.5, zusätzlich zur Diffusion der Teilchen gerichtete (ballistische) Bewegungen und Dampfblasenrelaxationen auf, da die Temperatur der Suspension lokal erhöht wird, s. Kap. 6.2, Kap. 6.3 und Kap. 6.4. Alle in dieser Arbeit beobachteten, auftretenden Bewegungen überlagern sich zeitlich, sodass der Abfall der gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen von dieser Überlagerung bestimmt wird.

Der Abfall der detektierten Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$, gemessen unter Feldeinfluss, lässt sich mit einem *globalen* Fitmodell zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten der Partikel, der Driftgeschwindigkeit und der Dampfblasenrelaxation beschreiben, s. Gl. 6.8. Zu beachten ist, dass bei den feldstärkenabhängigen Messungen der Goldnanostäbchensuspensionen Oberflächenplasmonen die Rotationsdiffusion verstärken und deshalb eine Überlagerung von Rotations- und Translationsdiffusion auftritt, s. Kap. 6.3.1, sodass das *globale* Fitmodell zur Beschreibung der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen $g_2 - 1$ angepasst werden muss, s. Gl. 6.25.

Die feldstärkenabhängige Driftgeschwindigkeit v hängt von der Existenz der Dampfblasen und ihrer Aufstiegsgeschwindigkeit ab, s. Kap. 6.2.1.1. Die feldstärkenabhängige Relaxationszeit der Dampfblasen gibt die Aufenthaltsdauer der Blasen im Laserstrahl an, s. Kap. 6.2.1.1.

Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, s. Kap. 6.3.2, zeigen keinen feldstärkenabhängigen Einfluss der ermittelten Diffusionskoeffizienten, sodass davon ausgegangen werden muss, dass aufgrund der zu geringen Feldstärke, s. Kap. 5.2, keine Orientierung der Stäbchen durch das elektrische Feld in der Suspension erzeugt werden konnte.



7 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war das Kontrollieren und Schalten von anisotropen, nanoskopischen Partikeln in Lösung durch ein äußeres elektrisches Feld. Die durch das elektrische Feld hervorgerufene, statische Orientierung der Partikel wurde mittels Röntgenkleinwinkelstreuung untersucht, s. Kap. 5. Die *Brownsche* Dynamik der Partikel unter Feldeinfluss wurde mittels dynamischer Lichtstreuung analysiert, s. Kap. 6. Die untersuchten, anisotropen Goldnanostäbchen, kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate und die Graphennanoplättchen verfügen über unterschiedliche Größen, Aspektverhältnisse und dielektrische Permittivitäten, s. Kap. 4. Die unterschiedlichen Probensysteme wurden zur Bestimmung ihrer Partikelgröße und ihres Aspektverhältnisses mittels SAXS, DLS und Transmissionselektronenmikroskopie ohne Feldeinfluss untersucht. Die mit Hilfe der unterschiedlichen Messverfahren ermittelten Breiten und Längen der Partikel stimmen gut überein, s. Kap. 4, Kap. 5 und Kap. 6.

Überdies konnte erstmals der Wachstumsprozess der kontrolliert gewachsenen, zylindrischen Mizellen aus PFS-b-PDMS und PI-b-PFS in einer Mischung aus Hexan und THF, ausgehend von den PFS-b-PDMS Keimen, mittels dynamischer Lichtstreuung beobachtet werden, s. Kap. 4.1.3. Das zeitabhängige Anwachsen der zylindrischen Mizellen lässt sich in Analogie zum Kettenwachstum eines Polymers mittels anionischer Polymerisation beschreiben, s. Gl. 4.6.

Zusätzlich konnte mittels dynamischen Lichtstreu- und Transmissionselektronenmikroskopiemessungen festgestellt werden, dass die zylindrischen Mizellen aus Polyferrocenylsilan-b-Polydimethylsiloxan, suspendiert in Hexan, über eine große Polydispersität in der Zylinderlänge verfügen, während die PFS-b-PDMS Keime nach der Ultraschallbehandlung nahezu gleichgroß sind, s. Kap. 4.1. Wird eine definierte Menge an Polyisopren-b-Polyferrocenylsilan, suspendiert in THF, zu den PFS-b-PDMS Keimen dazugegeben, können aufgrund des teilkristallinen Verhaltens von PFS kontrolliert gewachsene Polymeraggregate definierte Größe erzeugt werden, s. Kap. 4.1.

Bei den feldstärkenabhängigen SAXS-Messungen konnte festgestellt werden, dass keine Orientierung der kontrolliert gewachsenen Polymeraggregate, der Goldnanostäbchen und der Graphennanoplättchen in Suspensionen mit einer maximal verwendeten Feldstärke von $2 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ stattfand, s. Kap. 5. Anhand theoretischer Überlegungen zeigte sich, dass die thermische Energie, die einer Ausrichtung von Partikeln mit bekanntem Aspektverhältnis und bekannter Permittivität entgegenwirkt, bei allen Partikelsuspensionen größer war als die durch die äußere elektrische Feldstärke erzeugbare „Orientierungsenergie“, s. Kap. 5.2. Werden die Partikel dagegen in dem anisotropen Matrixmaterial 5CB (Flüssigkristall) dispergiert, kann eine Verringerung der für eine Ausrichtung der Partikel benötigten Übergangsfeldstärke, bzw. eine Verringerung des Feldstärkenübergangsbereichs, erzeugt werden, s. Kap. 2 und Kap. 4.5. Diese Verringerung tritt auf, wenn aufgrund des äußeren elektrischen Feldes der Direktor des Flüssigkristalls eine Vorzugsausrichtung aufweist und die Partikel über Oberflächenverankerungskoeffizienten von $W > 0$ verfügen, s. Kap. 4.5. Ist der Oberflächenverankerungskoeffizient positiv, kann die freie Energiedichte minimiert werden, wenn der Normalenvektor der Teilchen senkrecht zum Direktor ist, s. Gl. 4.23. Somit findet eine Partikelausrichtung aufgrund der vorgegebenen Orientierung des Flüssigkristalldirektors statt, s. Kap. 4.5.

Dieser Effekt konnte bei Graphennanoplättchen, dispergiert in 5CB, gemessen unter elektrischem Feldeinfluss, beobachtet werden, s. Kap. 5.6. Es zeigt sich, dass sich die Plättchen feldstärkenabhängig parallel zu den 5CB Molekülen ausrichten, s. Abb. 5.27. Die vom Quadrat der elektrischen Feldstärke abhängige Ausrichtung der Partikel (5CB und Graphennanoplättchen) lässt sich mit dem Fitmodell nach Gl. 5.33 beschreiben. Wird das elektrische Feld wieder abgeschaltet, kann die ursprüngliche isotrope Verteilung der Partikel wieder hergestellt werden, s. Kap. 5.6.

Die freie Diffusion von Goldnanostäbchen, Polystyrolkugeln und kontrolliert gewachsenen Polymeraggre-

gaten, gemessen mittels DLS unter Feldeinfluss, verändert sich stark für Partikel, suspendiert in einem Lösungsmittel mit hohem dielektrischen Verlust, s. Kap. 6. So konnte festgestellt werden, dass Goldnanostäbchen, suspendiert in THF oder Chloroform, Polystyrolkugeln in THF und kontrolliert gewachsene, zylindrische Mizellen, suspendiert in einer Mischung aus Hexan und THF, unter elektrischem Feldeinfluss zusätzlich zur Diffusion eine gerichtete Bewegung durchführen, s. Kap. 6.

Wirkt ein elektrisches Feld auf eine Suspension mit hohem dielektrischen Verlust, wird die Temperatur in der Suspension lokal erhöht, s. Kap. 6.2.1. Dadurch kann Konvektion in der Suspension erzeugt werden. Außerdem können sich Dampfblasen in der Suspension bilden, die ebenfalls die Diffusionsbewegung der Teilchen in den gemessenen Intensitätsautokorrelationsfunktionen überlagern, s. Kap. 6.2.1.1. Durch das entwickelte Fitmodell zur Beschreibung der feldstärkenabhängigen Intensitätsautokorrelationsfunktionen, s. Gl. 6.8, ist es möglich, die einzelnen, auftretenden Prozesse (Diffusion, Konvektion und Dampfblasenrelaxationen) unabhängig voneinander zu analysieren, s. Kap. 6.2, Kap. 6.3.2 und Kap. 6.4.

Durch die feldstärkenabhängige Erhöhung der Suspensionstemperatur, wenn das Lösungsmittel über einen hohen dielektrischen Verlust verfügt, wird verhindert, dass bei der maximal verwendeten Feldstärke von $5 \cdot 10^5 \text{ V/m}$ bei den dynamischen Lichtstreuemessungen eine Orientierung der anisotropen Partikel in der Suspension erzeugt wird, s. Kap. 5.2.

Deshalb wurden Goldnanostäbchen, suspendiert in Hexan, feldstärkenabhängig untersucht, da Hexan über einen geringen dielektrischen Verlust verfügt, s. Abb. 6.5.

Um ein Orientieren von Goldnanostäbchen in Hexan bei Raumtemperatur durch ein äußeres elektrisches Feld zu erreichen, ist es erforderlich, das Aspektverhältnis der in dieser Arbeit untersuchten Stäbchen mit einer Schale aus PI-b-PPS oder Dodecanethiol deutlich zu erhöhen, s. Kap. 5.2 und Kap. 6.3.2.

Literaturverzeichnis

- [1] M.R. Thomas, S. Klein, R.J. Greasty, S. Mann, A.W. Perriman, and R.M. Richardson. Nematic director-induced switching of assemblies of hexagonally packed gold nanorods. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 24(32):4424–9, 2012.
- [2] J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio, and M. Rehahn. Reversible activity modulation of surface-attached grubbs second generation type catalysts using redox-responsive polymers. *Macromolecules*, 2013.
- [3] F.C. Giacomelli, N.P. da Silveira, F. Nallet, P. Cernoch, M. Steinhart, and P. Stepanek. Cubic to hexagonal phase transition induced by electric field. *Macromolecules*, 43(9):4261–4267, 2010.
- [4] D. Roy, J.N. Cambre, and B.S. Sumerlin. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Progress in Polymer Science*, 35:278–301, 2009.
- [5] M.A.C. Stuart, W.T.S. Huck, J. Genzer, M. Müller, C. Ober, M. Stamm, G.B. Sukhorukov, I. Szleifer, V.V. Tsukruk, M. Urban, F. Winnik, S. Zauscher, I. Luzinov, and S. Minko. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature Materials*, 9:101–113, 2010.
- [6] C. Park, J. Yoon, and E.L. Thomas. Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns. *Polymer*, 44:6725–6760, 2003.
- [7] P. Zijlstra, M. van Stee, N. Verhart, Z. Gu, and M. Orrit. Rotational diffusion and alignment of short gold nanorods in an external electric field. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(13):4584–4588, 2012.
- [8] B.M.I. van der Zande, G.J.M. Koper, and H.N.W. Lekkerkerker. Alignment of rod-shaped gold particles by electric fields. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(28):5754–5760, 1999.
- [9] W. Ahmed, E.S. Kooij, A. van Silfhout, and B. Poelsema. Quantitative analysis of gold nanorod alignment after electric field-assisted deposition. *Nano Letters*, 9(11):3786–3794, 2009.
- [10] Z. Gu. *Synthesis and alignment of volume and shape controlled gold nanorods*. PhD thesis, Universiteit Leiden, 2010.
- [11] X. Zheng, J. Fontana, P. Mykhailo, M. Ignatenko, S. Wang, R. Vaia, and P. Palfy-Muhoray. The effects of nanoparticles shape and orientation on the low frequency dielectric properties of nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 47:4914–4920, 2012.
- [12] S. Wu, R.B. Ladani, J. Zhang, E. Bafekrpour, K. Ghorbani, A.P. Mouritz, A.J. Kinloch, and C.H. Wang. Aligning multilayer graphene flakes with an external electric field to improve multifunctional properties of epoxy nanocomposites. *Carbon, Elsevier*, 94:607–618, 2015.
- [13] G. Kim and Y.M. Shkel. Polymeric composites tailored by electric field. *Journal of Materials Research*, 19(4):1164–1174, 2004.
- [14] K. Schmidt, H.G. Schoberth, F. Schubert, H. Hänsel, F. Fischer, T.M. Weiss, G.J.A. Sevink, A.V. Zvelindovsky, A. Böker, and G. Krausch. Scaling behavior of the reorientation kinetics of block copolymers exposed to electric fields. *Soft Matter*, 3:448–453, 2006.

-
- [15] J.B. Gilroy, P.A. Rugar, G.R. Whittell, L. Chabanne, N.J. Terrill, M.A. Winnik, I. Manners, and R.M. Richardson. Probing the structure of the crystalline core of field-aligned, monodisperse, cylindrical Polyisoprene-block-Polyferrocenylsilane micelles in solution using Synchrotron Small- and Wide-Angle X-ray Scattering. *Journal of the American Chemical Society*, 133(42):17056–17062, 2011.
- [16] D.W. Hayward, J.B. Gilroy, P.A. Rugar, L. Chabanne, C. Pizzey, M.A. Winnik, G.R. Whittell, I. Manners, and R.M. Richardson. Liquid Crystalline phase behavior of well-defined cylindrical block copolymer micelles using Synchrotron Small-Angle X-ray Scattering. *Macromolecules*, 1:150216152303009, 2015.
- [17] K. Amundson, E. Helfand, D.D. Davis, X. Quan, S.S. Patel, and S.D. Smith. Effect of an electric field on block copolymer microstructure. *Macromolecules*, 24(24):6546–6548, 1991.
- [18] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T.P. Russell, and H.M. Jaeger. Overcoming interfacial interactions with electric fields. *Macromolecules*, 33:3250–3253, 2000.
- [19] J. DeRouchey, T. Thurn-Albrecht, T.P. Russell, and R. Kolb. Block copolymer domain reorientation in an electric field: An in-situ Small-Angle X-Ray Scattering study. *Macromolecules*, 37:2538–2543, 2004.
- [20] J.B. Gilroy, T. Gädt, G.R. Whittell, L. Chabanne, J.M. Mitchels, R.M. Richardson, M.A. Winnik, and I. Manners. Monodisperse cylindrical micelles by crystallization-driven living self-assembly. *Nature Chemistry*, 2(7):566–570, 2010.
- [21] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer Verlag, 2007.
- [22] K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, and S.D. Smith. Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field: 1. alignment kinetics. *Macromolecules*, 26:2698–2703, 1993.
- [23] K. Amundson, E. Helfand, X. Quan, S.D. Hudson, and S.D. Smith. Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field: 2. Mechanisms of alignment. *Macromolecules*, 27(22):6559–6570, 1994.
- [24] T.L. Morkved, M. Lu, A.M. Urbas, Ehrichs E.E., H.M. Jaeger, P. Mansky, and T.P. Russell. Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields. *Science*, 273:931–933, 1996.
- [25] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T.P. Russell, and R. Kolb. Pathways toward electric field induced alignment of block copolymers. *Macromolecules*, 35(21):8106–8110, 2002.
- [26] X. Jiang. *Electric field effects on alignment of lamellar structures in diblock copolymer thin films studied by Neutron Scattering*. PhD thesis, Universität Halle-Wittenberg, 2006.
- [27] J.-Y. Wang, T. Xu, J.M. Leiston-Belanger, S. Gupta, and T.P. Russell. Ion complexation: A route to enhanced block copolymer alignment with electric fields. *Physical Review Letters*, 96:128301, 2006.
- [28] G. Nyström. Diblock copolymers in electric fields. Master’s thesis, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [29] C.E. Marshall. The orientation of anisotropic particles in an electric field. Part I. General. Part II. Application to the determination of the double refraction of clays. *Transactions of the Faraday Society*, 26:173–189, 1930.
- [30] A. Böker, H. Elbs, H. Hänsel, A. Knoll, S. Ludwigs, H. Zettl, V. Urban, V. Abetz, A.H.E. Müller, and G. Krausch. Microscopic mechanisms of electric-field-induced alignment of block copolymer microdomains. *Physical Review Letters*, 89(13):135502, 2002.

-
- [31] K. Schmidt, H.G. Schoberth, M. Ruppel, H. Zettl, H. Hansel, T.M. Weiss, V. Urban, G. Krausch, and A. Böker. Reversible tuning of a block-copolymer nanostructure via electric fields. *Nature Materials*, 7(2):142–145, 2008.
- [32] H.G. Schoberth, V. Olszowka, K. Schmidt, and A. Böker. Effects of electric fields on block copolymer nanostructures. *Advances in Polymer Science*, 227:1–31, 2010.
- [33] K. Schmidt, C.W. Pester, H.G. Schoberth, H. Zettl, K.A. Schindler, and A. Böker. Electric field induced gyroid-to-cylinder transitions in concentrated diblock copolymer solutions. *Macromolecules*, 43(9):4268–4274, 2010.
- [34] E. Paineau, I. Dozov, A.M. Philippe, I. Bihannic, F. Meneau, C. Baravian, L.J. Michot, and P. Davidson. In-situ SAXS study of aqueous clay suspensions submitted to alternating current electric fields. *Journal of Physical Chemistry B*, 116(45):13516–13524, 2012.
- [35] M.Y. Boltoeva, I. Dozov, P. Davidson, K. Antonova, L. Cardoso, B. Alonso, and E. Belamie. Electric-field alignment of Chitin nanorod–siloxane oligomer reactive suspensions. *Langmuir*, 29(26):8208–8212, 2013.
- [36] U. Shivakumar, J. Mirzaei, X. Feng, A. Sharna, P. Moreira, and T. Hegmann. Nanoparticles: complex and multifaceted additives for liquid crystals. *Liquid Crystals*, 38:1495–1514, 2011.
- [37] S. Yilmaz, H. Melik, F. Angay, M. Emek, and A. Yildirim. Optical properties of aligned nematic liquid crystals in electric field. *Journal of Modern Physics*, 2:248–255, 2011.
- [38] O. Lavrentovich, V. Nazarenko, V. Sergan, and G. Durand. Dielectric quenching of the electric polar surface instability in a nematic liquid crystal. *Physical Review A*, 45(10):R6969–R6972, May 1992.
- [39] A. Buka and A.H. Price. Dielectric relaxation and order parameters in the nematic and smectic phases of 4-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 116(3-4):187–195, 1985.
- [40] S.A. Rozanski, R. Stannarius, H. Groothues, and F. Kremer. Dielectric properties of the nematic liquid crystal 4-n-pentyl-4-cyanobiphenyl in porous membranes. *Liquid Crystals*, 20(1):59–66, 1996.
- [41] V. Freédericksz and A. Repiewa. Theoretisches und Experimentelles zur Frage nach der Natur der anisotropen Flüssigkeiten. *Zeitschrift für Physik Society*, 42(7):532–546, 1927.
- [42] Y. Reznikov, O. Buchnev, O. Tereshchenko, V. Reshetnyak, A. Glushchenko, and J. West. Ferroelectric nematic suspension. *Applied Physics Letters*, 82(12):1917, March 2003.
- [43] R. Basu and G.S. Iannacchione. Nematic anchoring on carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 95(17):173113, 2009.
- [44] R.-J. Roe. *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press, 2000.
- [45] M. Kraska. *Mesostrukturen an der Flüssigkeit/Gas Grenzfläche*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [46] M. Engel, T. Spehr, and B. Stühn. Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering - Two complementary methods to study soft matter structure. *Bunsen Magazin*, 1:4–15, 2011.
- [47] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-Rays*. Wiley, 1955.

-
- [48] B.H. Zimm. The scattering of light and the radial distribution function of high polymer-solutions. *Journal of Chemical Physics*, 16:1093–1099, 1948.
- [49] M. Kotlarchyk, R.B. Stephens, and J.S. Huang. Study of schultz distribution to model polydispersity of microemulsion droplets. *Journal of Physical Chemistry*, 92:1533–1538, 1988.
- [50] T.N. Blanton, C.L. Barnes, and M. Leleental. Preparation of silver behenate coatings to provide low-to mid-angle diffraction calibration. *Journal of Applied Crystallography*, 33:172–173, 2000.
- [51] R. Brown. A brief account of microscopical observations on the particles contained in the pollen of plants and on the general existence of active molecules in organic and inorganic bodies. *Philosophical Journal*, 1:358–371, 1828.
- [52] S. Schramm. *Konzentrationsfluktuationen und molekulare Dynamik in binären Glasbildnern*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2011.
- [53] B.J. Berne and R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: With applications to chemistry, biology and physics*. Dover Publications, 2000.
- [54] A.J.F. Siegert. *On the fluctuations in signals returned by many independently moving scatterers*, volume 465 of *Report (Massachusetts Institute of Technology. Radiation Laboratory)*. Radiation Laboratory, Massachusetts Institute of Technology, 1943.
- [55] P. Gramlich. Untersuchung von nicht-ionischen Mikroemulsionen mit Dynamischer Lichtstreuung. Master's thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [56] J. Gabriel, T. Blochowicz, and B. Stühn. Compressed exponential decays in correlation experiments: The influence of temperature gradients and convection. *The Journal of Chemical Physics*, 142(10):104902, 2015.
- [57] S. Hillmann. Depolarisierte dynamische Lichtstreuung an zylinderförmigen Teilchen in verdünnter Lösung. Master's thesis, Technische Universität Darmstadt, 2012.
- [58] R. Kohlrausch. Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidner Flasche. *Annalen der Physik*, 91:56–82, 1854.
- [59] G. Williams and D.C. Watts. Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function. *Transactions of the Faraday Society*, 66:80–85, 1970.
- [60] C.J. Kim, K. Sondergeld, M. Mazurowski, M. Gallej, M. Rehahn, T. Spehr, H. Frielinghaus, and B. Stühn. Synthesis and characterization of Polystyrene chains on the surface of silica nanoparticles: Comparison of SANS, SAXS, and DLS results. *Colloid and Polymer Science*, 1:1–13, 2013.
- [61] B.J. Frisken. Revisiting the method of Cumulants for the analysis of Dynamic Light-Scattering data. *Applied Optics*, 40(24):4087–4091, 2001.
- [62] D.E. Koppel. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity Correlation Spectroscopy: The method of Cumulants. *The Journal of Chemical Physics*, 57(11):4814–4820, 1972.
- [63] Hanus, L H., Ploehn, and H J. Conversion of intensity-averaged Photon Correlation Spectroscopy measurements to number-averaged particle size distributions. 1. Theoretical development. *Langmuir*, 15(9), 1999.
- [64] C.J. Kim. *Grafted polymers on spherical nanoparticles in solution and in polymer melts*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.

-
- [65] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322:549–560, 1905.
- [66] J.G. De La Torre, M.C.L. Martinez, and M.M. Tirado. Dimensions of short, rodlike macromolecules from translational and rotational diffusion coefficients. Study of the gramicidin dimer. *Biopolymers*, 23(4):611–615, 1984.
- [67] S. Broersma. Rotational diffusion constant of a cylindrical particle. *The Journal of Chemical Physics*, 32(6):1626–1631, 1960.
- [68] T. Ederer. Aufbau einer Apparatur zur Photonenkorrelationsspektroskopie. Bachelor thesis, Technische Universität Darmstadt, 2009.
- [69] Y. Kang, D.S. Bethune, W.P. Risk, and Y.-H. Lo. Afterpulsing of single-photon avalanche photodetectors. *Lasers and Electro-Optics Society*, 2:775–776, 2003.
- [70] G.R. Whittell, J.B. Gilroy, I. Grillo, I. Manners, and R.M. Richardson. The solution phase characterization of Poly(ferrocenyldimethylsilane)s by Small-Angle Neutron Scattering. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 51(19):4011–4020, 2013.
- [71] S. Scheunemann. *Masse- und Blockcopolymere durch retardierte anionische Polymerisation von Styrol und 2-Vinylpyridin*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [72] A. Guinier. *X-Ray Diffraction in crystals, imperfect crystals and amorphous bodies*. Dover Publications, 1994.
- [73] A.D. Matt. Dynamics in water and Polyethylenglycol mixtures studied by Dielectric Spectroscopy and Differential Scanning Calorimetry. Master's thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- [74] J.A. Massey, K. Temple, L. Cao, Y. Rharbi, J. Raez, M.A. Winnik, and I. Manners. Self-assembly of organometallic block copolymers: The role of crystallinity of the core-forming Polyferrocene block in the micellar morphologies formed by Poly(ferrocenylsilane- b -dimethylsiloxane) in n -alkane solvents. *Journal of the American Chemical Society*, 122(47):11577–11584, 2000.
- [75] J. Xu, V. Bellas, B. Jungnickel, B. Stühn, and M. Rehahn. Equilibrium melting temperature of Poly(ferrocenyl dimethylsilane) in homopolymers and lamellar diblock copolymers with Polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 211(11):1261–1271, 2010.
- [76] V.S. Papkov, M.V. Gerasimov, I.I. Dubovik, S. Sharma, V.V. Dementiev, and K.H. Pannell. Crystalline structure of some Poly(ferrocenylenedialkylsilylenes). *Macromolecules*, 33(19):7107–7115, 2000.
- [77] E.J. Mark. *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press, 1999.
- [78] X. Wang, G. Guerin, H. Wang, Y. Wang, I. Manners, and M.A. Winnik. Cylindrical block copolymer micelles and co-micelles of controlled length and architecture. *Science*, 317(5838):644–647, 2007.
- [79] K.S. Suslick and L.A. Crum. *Sonochemistry and Sonoluminescence*. Handbook of Acoustics, Wiley-Interscience, 1998.
- [80] M.S. Doulah. A proposed mechanism for the degradation of addition polymers in cavitating ultrasonic fields. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(6):1735–1743, 1978.
- [81] H.W.W. Brett and H.H.G. Jellinek. Degradation of long chain molecules by ultrasonic waves. Part V. Cavitation and the effect of dissolved gases. *Journal of Polymer Science*, 13(71):441–459, 1954.

-
- [82] G.J. Price and P.F. Smith. Ultrasonic degradation of polymer solutions. 1. Polystyrene revisited. *Polymer International*, 24(3):159–164, 1991.
- [83] M. Gallei. *Synthese funktionaler Metallo-Blockcopolymerer*. PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2010.
- [84] E. Riedel and C. Janiak. *Anorganische Chemie*. de Gruyter, 2007.
- [85] R.S. Stein and J. Powers. *Topics in Polymer Physics*. Imperial College Press, 2006.
- [86] B. Nikoobakht and M.A. El-Sayed. Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chemistry of Materials*, 15(10):1957–1962, 2003.
- [87] L. Vigderman, B.P. Khanal, and E.R. Zubarev. Functional gold nanorods: Synthesis, self-assembly, and sensing applications. *Advanced Materials*, 24(36):4811–4841, 5014, 2012.
- [88] L.D. Mader. Dynamische Lichtstreuung an Goldnanorods. Bachelor thesis, Technische Universität Darmstadt, 2013.
- [89] L. Onsager. The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51:627–659, 1949.
- [90] M. Doi and S.F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford Science Publications, 1986.
- [91] A.K. Geim and K.S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature materials*, 6:183–191, 2007.
- [92] D. Gray, A. McCaughan, and B. Mookerji. Crystal structure of Graphite, Graphene and Silicon. Vorlesungsskript Physics of Solid State Applications, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- [93] XG Sciences. Graphene Nanoplatelets, 2013. <http://xgsciences.com/products/graphene-nanoplatelets/grade-c/>, aufgerufen am 08.05.2015.
- [94] T.M. Alam and C.J. Pearce. Impact of graphene incorporation on the orientational order of graphene/liquid crystal composites. *Chemical Physics Letters*, 592:7–13, 2014.
- [95] N. Lebovka, V. Melnyk, Y. Mamunya, G. Klishevich, A. Goncharuk, and N. Pivovarova. Low temperature phase transformations in 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) filled by multiwalled carbon nanotubes. *Physica E*, 52:65–69, 2013.
- [96] P.G. de Gennes and J. Prost. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [97] R.A.L. Jones. *Soft Condensed Matter*. Oxford Master Series in Condensed Matter Physics, 2002.
- [98] A. Lorenz, N. Zimmermann, S. Kumar, D.R. Evans, G. Cook, and H.-S. Kitzerow. Doping the nematic liquid crystal 5CB with milled BaTiO₃ nanoparticles. *Physical Review E*, 86(5):051704, 2012.
- [99] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache Theorie des nematischen kristallinflüssigen Zustandes. *Zeitschrift für Naturforschung*, 13a:564–566, 1958.
- [100] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase, Teil I. *Zeitschrift für Naturforschung*, 14a:882–889, 1959.
- [101] W. Maier and A. Saupe. Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase, Teil II. *Zeitschrift für Naturforschung*, 15a:287–292, 1960.
- [102] H. Kawamoto. The history of liquid-crystal displays. *Proceedings of the IEEE*, 90(4):460–500, April 2002.

-
- [103] W. Schöpf and I. Rehberg. Musterbildung in Flüssigkristallen. Physikalisches Praktikum, Universität Bayreuth, 2014.
- [104] N. Podoliak. *Magneto-optic effects in colloids of ferromagnetic nanoparticles in nematic liquid crystals*. PhD thesis, Universität Southampton, 2012.
- [105] H. Yokoyama and H.A. van Sprang. A novel method for determining the anchoring energy function at a nematic liquid crystal-wall interface from director distortions at high fields. *Journal of Applied Physics*, 57:4520–4526, 1985.
- [106] H. Stark. Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals. *Physics Reports*, 351:387–474, 2001.
- [107] C.P. Lapointe, T.G. Mason, and I.I. Smalyukh. Shape-controlled colloidal interactions in nematic liquid crystals. *Science*, 326:1083–1086, 2009.
- [108] S.A. Tatarkova, D.R. Burnham, A.K. Kirby, G.D. Love, and E.M. Terentjev. Colloidal interactions and transport in nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 98:157801(1)–157801(4), 2007.
- [109] B. Senyuk, D. Glugla, and I.I. Smalyukh. Rotational and translational diffusion of anisotropic gold nanoparticles in liquid crystals controlled by varying surface anchoring. *Physical Review E*, 88:062507(1)–062507(11), 2013.
- [110] J.C. Loudet and P. Poulin. Application of an electric field to colloidal particles suspended in a liquid-crystal solvent. *Physical Review Letters*, 87:165503(1)–165503(4), 2001.
- [111] M. Kleman and O.D. Lavrentovich. *Soft matter physics: An introduction*. Springer, 2003.
- [112] V. Jamali, N. Behabtu, B. Senyuk, J.A. Lee, I.I. Smalyukh, P. van der Schoot, and M. Pasquali. Experimental realization of crossover in shape and director field of nematic tactoids. *Physical Review E*, 91:042507(1)–042507(7), 2015.
- [113] P.A. Tipler. *Physik*. Spektrum akademischer Verlag, 1994.
- [114] S. Giere, M. Kurrat, and U. Schümann. HV dielectric strength of shielding electrodes in vacuum circuit-breakers. *IEEE, 20th International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum*, 1:119–122, 2002.
- [115] C.J.F. Böttcher and P. Bordewijk. *Theory of electric polarization*. Elsevier, 1978.
- [116] J.-E. Kim and C.-S. Han. Use of dielectrophoresis in the fabrication of an atomic force microscope tip with a carbon nanotube: a numerical analysis. *Nanotechnology*, 16:2245–2250, 2005.
- [117] P.C. Hiemenz and R. Rajagopalan. *Principles of colloid and surface chemistry; third edition, revised and expanded*. Marcel Dekker Inc., New York, 1997.
- [118] R. Ozaki, M. Aoki, K. Yoshino, K. Toda, and H. Moritake. Effective viscosity for nematic-liquid-crystal viscosity measurement using a shear horizontal wave. *Physical Review E*, 81:061703–1–061703–8, 2010.
- [119] U.W. Gedde. *Polymer Physics*. Springer-Science + Business Media, B.V., 1995.
- [120] E. Benkler. Flüssigkristalle und Nichtlineare Optik. Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [121] A. Sanchez-Castillo, M.A. Osipov, and F. Giesselmann. Orientational order parameters in liquid crystals: A comparative study of x-ray diffraction and polarized Raman spectroscopy results. *Physical Review E*, 81(2):021707, 2010.

- [122] J.-H. Lee, T.-H. Yoon, and E.-J. Choi. Flexoelectric effect of a rod-like nematic liquid crystal doped with highly-kinked bent-core molecules for energy converting components. *Soft Matter*, 8(8):2370, 2012.
- [123] E. Nowinowski-Kruszelnicki, J. Kedzierski, Z. Raszewski, L. Jaroszewicz, M.A. Kojdecki, W. Piecek, P. Perkowski, M. Olifierczuk, and E. Mischczyk. Measurement of elastic constants of nematic liquid crystals with use of hybrid in-plane-switched cell. *Opto-Electronics Review*, 20:255–259, 2012.
- [124] S. Khatua, P. Manna, W.-S. Chang, A. Tcherniak, E. Friedlander, E.R. Zubarev, and S. Link. Plasmonic nanoparticles liquid crystal composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(16):7251–7257, 2010.
- [125] D. Hamasuna, G.R. Luckhurst, A. Sugimura, B.A. Timimi, and H. Zimmermann. Director alignment by crossed electric and magnetic fields: A deuterium NMR study. *Physical Review E*, 84:01170500–01170511, 2011.
- [126] F. Kremer and A. Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer Verlag, 2002.
- [127] D.P. Fernandez, A.R.H. Goodwin, E.W. Lemmon, J.M.H. Levelt Sengers, and R.C. Williams. A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Hückel coefficients. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26(4):1125–1166, 1997.
- [128] R. Buchner, J. Barthel, and J. Stauber. The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C. *Chemical Physics Letters*, 306:57–63, 1999.
- [129] A.C. Kumbharkhane, S.N. Helambe, M.P. Lokhande, S. Doraiswamy, and S.C. Mehrotra. Structural study of aqueous solutions of tetrahydrofuran and acetone mixtures using dielectric relaxation technique. *Pramana - Journal of physics*, 46:91–98, 1996.
- [130] F. Rived, M. Roses, and E. Bosch. Densities, refractive indices, absolute viscosities, and static dielectric constants of 2-Methylpropan-2-ol + Hexane, + Benzene, + Propan-2-ol, + Methanol, + Ethanol, and + Water at 303.2 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 40:1111–1114, 1995.
- [131] G. Ritzoulis. Excess properties of the binary liquid systems Dimethylsulfoxide + Isopropanol and Propylene carbonate + Isopropanol. *Canadian Journal of Chemistry*, 67:1105–1108, 1988.
- [132] G. Ritzoulis, N. Papadopoulos, and D. Jannakoudakis. Densities, viscosities, and dielectric constants of Acetonitrile + Toluene at 15, 25, and 35 °C. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 31:146–148, 1986.
- [133] G.E. Papanastasiou and I.I. Ziogas. Physical behavior of some reaction media. Density, viscosity, dielectric constant, and refractive index changes of Ethanol Cyclohexane mixtures at several temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 36(1):46–51, 1991.
- [134] C. Price, N. Deng, F.R. Lloyd, H. Li, and C. Booth. Studies of Poly(styrene) solutions in an electric field: Viscosity and Dynamic Light Scattering. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 91(9):1357–1362, 1995.
- [135] C.H. Wang and Q.R. Huang. Effects of external electric field on semidilute polymer solutions probed by Dynamic Light Scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 106(7):2819–2823, 1997.
- [136] Z. Sun and C.H. Wang. Dynamics of polymer chains in solution subject to an electric field probed by Quasielastic Light Scattering. *Macromolecules*, 32(8):2605–2609, 1999.

-
- [137] F.C. Giacomelli, I.C. Riegel, C.L. Petzhold, and N.P. da Silveira. Block copolymer solutions under external electric field: Dynamic behavior monitored by Light Scattering. *Macromolecules*, 41(7):2677–2682, 2008.
- [138] F.C. Giacomelli, N.P. da Silverira, and P. Stepanek. Dynamics of PMMA PHSA hard spheres under external electric field at low temperatures: A singular Dynamic Light Scattering experiment. *Macromolecules*, 42(11):3818–3822, 2009.
- [139] S. Nakano, M. Mizukami, and K. Kurihara. Effect of confinement on electric field induced orientation of a nematic liquid crystal. *Soft matter*, 10(13):2110–5, 2014.
- [140] D.P. Chowdhury, C.M. Sorensen, T.W. Taylor, J.F. Merklin, and T.W. Lester. Application of Photon Correlation Spectroscopy to flowing Brownian motion systems. *Applied Optics*, 23(22):4149, 1984.
- [141] T.W. Taylor and C.M. Sorensen. Gaussian beam effects on the Photon Correlation spectrum from a flowing Brownian motion system. *Applied Optics*, 25(14):2421, 1986.
- [142] A. Aschinger and J. Winter. The application of Dynamic Light Scattering to complex plasmas. *New Journal of Physics*, 14(9):093035, 2012.
- [143] A. Aschinger and J. Winter. Dynamic Light Scattering study of phase transitions in three-dimensional complex plasmas. *New Journal of Physics*, 14(9):093036, 2012.
- [144] JDSU. Helium Neon Laser 1145/P, 2015. <http://www.gmp.ch/htmlarea/pdf/jdsu/Helium-NeonLaser1100series.pdf>, aufgerufen am 29.09.2015.
- [145] D. Meschede. *Optik, Licht und Laser*. Vieweg + Teubner, 2008.
- [146] T. Koch, G. Strobl, and B. Stühn. Light Scattering study of fluctuations in concentration, density and local anisotropy in Polystyrene-Dioxane mixtures. *Macromolecules*, 25:6255–6261, 1992.
- [147] G. Fytas, G. Floufas, and K.L. Ngai. Density and concentration fluctuations in plasticized Poly(cyclohexyl methacrylate). *Macromolecules*, 23:1104–1109, 1990.
- [148] D. Kajiya, K. Nishikawa, and K.-I. Saitow. Time evolution of density fluctuation in the supercritical region. 2. comparison of hydrogen- and non-hydrogen-bonded fluids. *Journal of Chemical Physics A*, 109:7365–7370, 2005.
- [149] B. Giner, I. Gascon, A. Villares, P. Cea, and C. Lafuente. Densities and viscosities of the binary mixtures of Tetrahydrofuran with isomeric Chlorobutanes at 298.15 K and 313.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 51:1321–1325, 2006.
- [150] S. Ottani, D. Vitalini, F. Comelli, and C. Castellari. Densities, viscosities, and refractive indices of Poly(ethylene glycol) 200 and 400 + cyclic ethers at 303.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 47:1197–1204, 2002.
- [151] M.A. Saleh, S. Akhtar, M.S. Ahmed, and M.H. Uddin. Viscosities of aqueous solutions of Dimethylsulfoxide, 1,4-Dioxane and Tetrahydrofuran. *Physics and Chemistry of Liquids*, 39:551–563, 2001.
- [152] Ch. Wohlfarth. Viscosity of tetrahydrofuran. In M.D. Lechner, editor, *Supplement to IV/18*, volume 25, chapter 101, pages 213–216. Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [153] A. Hurd and P. Ho. Velocity persistence of brownian particles generated in a glow discharge. *Physical Review Letters*, 62(26):3034–3037, 1989.

-
- [154] D. Bröder. *Anwendung optischer Messtechniken zur Untersuchung disperser Gas-Flüssigkeits-Strömungen*. PhD thesis, Universität Halle, 2003.
- [155] J. Hübner. *Vom Kleinsten zum Größten*. Vorlesungsskript, Universität Heidelberg, 2004.
- [156] M. Haghighi, M.A. Plum, G. Gantzounis, H.-J. Butt, W. Steffen, and G. Fytas. Plasmon-enhanced dynamic depolarized light scattering. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(16):8411–8419, 2013.
- [157] M. Bever. *Untersuchungen zu den Mechanismen der Proteinaktivierung an laserbestrahlten Goldnanopartikeln*. PhD thesis, Universität Lübeck, 2010.
- [158] S. Link, M.B. Mohamed, and M.A. El-Sayed. Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(16):3073–3077, 1999.
- [159] H. Chen, L. Shao, Q. Li, and J. Wang. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society reviews*, 42(7):2679–724, 2013.
- [160] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 6(12):4370–4379, 1972.
- [161] B.N. Khlebtsov, V.A. Khanadeev, and N.G. Khlebtsov. Observation of extra-high depolarized light scattering spectra of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 112:12760–12768, 2008.
- [162] M.A. Plum, B. Menges, G. Fytas, H.-J. Butt, and W. Steffen. Resonance enhanced dynamic light scattering. *Review of Scientific Instruments*, 82(1):15102–15111, 2011.
- [163] M.A. Plum, W. Steffen, G. Fytas, W. Knoll, and B. Menges. Probing dynamics at interfaces: resonance enhanced dynamic light scattering. *Optics Express*, 17(12):10364–10371, 2009.
- [164] Tcherniakm A., S. Dominguez-Medina, W.-S. Chang, P. Swanglap, L.S. Slaughter, C.F. Landes, and S. Link. One-photon plasmon luminescence and its application to correlation spectroscopy as a probe for rotational and translational dynamics of gold nanorods. *Journal of Physical Chemistry C*, 115:15938–15949, 2011.
- [165] Ch. Wohlfarth. Viscosity of chloroform. In M.D. Lechner, editor, *Supplement to IV/18*, volume 25, chapter 101, pages 213–216. Springer Berlin Heidelberg, 2009.

A Anhang

A.1 Alternative Probenzelle für feldabhängige SAXS-Messungen

Für feldstärkenabhängige Röntgenkleinwinkelstreuungsmessungen wurde zusätzlich eine andere Probenzelle konstruiert. Diese Probenzelle ermöglicht es im Gegensatz zu den Glaskapillaren innerhalb der Kondensatorplatten, s. Abb. 5.1, dass die zu untersuchende Probe im direkten Kontakt zu den Kondensatorplatten steht.

Für die Röntgenstrahldurchlässigkeit wurden zwei Kaptonfolien als „Fenster“ verwendet, s. Abb. A.1. Diese wurden in die Zelle aus PVC eingeklebt. Die Zelle besteht aus zwei einzelnen PVC Hälften. Zwischen diese Hälften werden zwei Messingplatten gelegt, die über eine Umrandung aus einem PVC-Plättchen an ihrer Position innerhalb der beiden Probenzellhälften gehalten werden. Ihr Plattenabstand beträgt 1 mm. Über je einen Messingstift auf beiden Zellhälften, der mit den Messingplatten in Kontakt steht, wird der elektrische Kontakt außerhalb der Probenzelle sichergestellt.

Vor Befüllung der Zelle mit der flüssigen Probe wird diese über acht Schrauben und zwei Dichtringen vakuumdicht verschlossen, linke Seite in Abb. A.2. Die Probenflüssigkeit kann durch die Messingstifte in die verschlossene Probenzelle eingebracht werden, da diese innen hohl sind. Nach Befüllen der Zelle werden die Stifte mit Messingschrauben verschlossen. An diese Schrauben können die Hochspannungskabel angeschlossen werden, wenn die Zelle in dem PVC-Halter der SAXS-Anlage über zwei Schrauben befestigt wurde, s. rechte Seite in Abb. A.2. Die Hochspannungskabel können zusätzlich an den roten „Zylindern“, s. rechte Seite in Abb. A.2 (2. Zylinder ist nicht sichtbar), festgeschraubt werden, damit die Kabel dadurch entlastet werden und kein Kabelbruch stattfindet.

Das elektrische Feld wirkt wie bei dem Probenhalter aus der Glaskapillare und den äußeren Kondensatorplatten, s. Abb. 5.1, in diesem Halter senkrecht zum Röntgenstrahl. Das Problem dieser Probenzelle

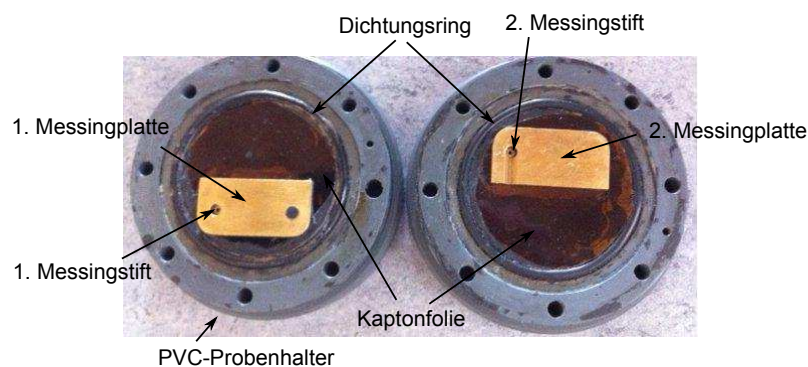


Abbildung A.1.: Darstellung beider PVC-Probenzellhälften inklusive Messing-Kondensatorplatten (ohne PVC-Plättchen).

liegt zum einen in ihrer Dichtigkeit, da die eingeklebten Kaptonfolien mit der Zeit nicht mehr vakuumdicht sind. Zusätzlich wird für Messung mit dieser Zelle ein Probenvolumen von ca. 1 ml benötigt. Diese Menge ist so hoch, dass viele Messungen an den verschiedenen Probensystemen nicht mit dieser Zelle durchgeführt werden konnten, da zu wenig Probenvolumen zur Verfügung stand. Außerdem sorgen die beiden Kaptonfolien dafür, dass ein Großteil der Röntgenstrahlung von diesen absorbiert wird, sodass nur Probensysteme mit einer starken Streuung mit dieser Zelle untersucht werden können.

Eine feldstärkenabhängige Messung an dem Flüssigkristall 5CB zeigt jedoch, dass die Probenzelle funktionsfähig ist und einen Orientierungsprozess bei hohen Feldstärken ermöglicht. In Abbildung A.3a ist



Abbildung A.2.: Linke Seite: Verschlussene Probenzelle vor Befüllung; Rechte Seite: Verschlussene Probenzelle nach Befüllung, eingebaut in den PVC-Halter der SAXS-Anlage.

die gestreute Intensität des 5CBs abhängig vom Streuvektor mit und ohne Feldeinfluss dargestellt. Der Anstieg der Intensität bei kleinen q -Werten entsteht durch die beiden Kaptonfolien. Die winkelabhän-

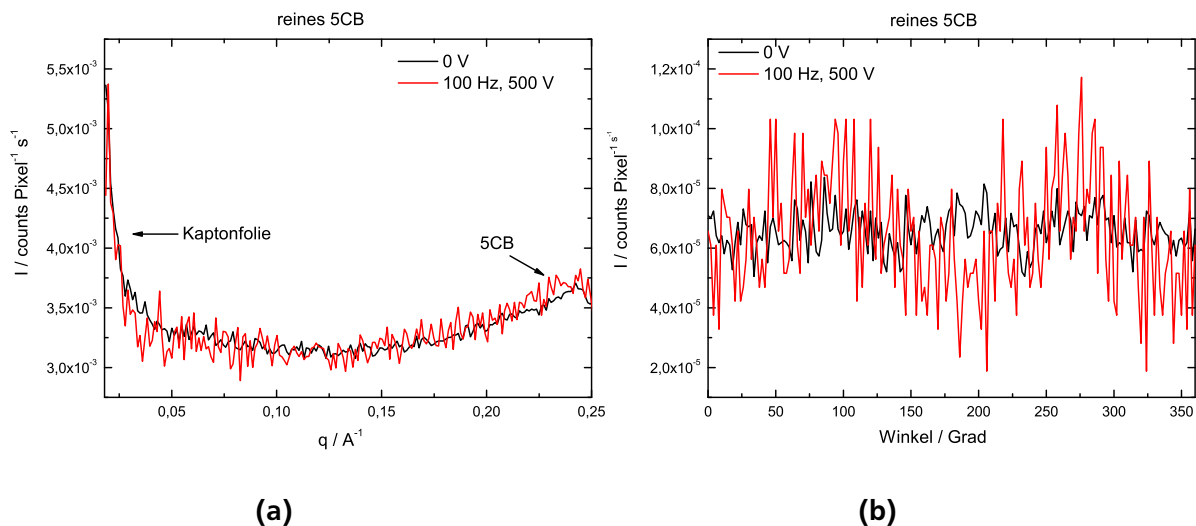


Abbildung A.3.: (a) Gestreute Intensität abhängig vom Streuvektor q von reinem 5CB in der „alternativen“ Probenzelle mit und ohne Feldeinfluss.

(b) Winkelabhängige Intensitäten ohne und mit Feldeinfluss von 5CB. Die Messung unter Feldeinfluss wurde 2.5 h aufgenommen und die Messung ohne Feld ≈ 15 h.

gigen Intensitäten bei $q = 0.2 - 0.25 \text{ 1/\AA}$ sind in Abbildung A.3b aufgezeigt. Es zeigt sich, dass ohne Feldeinfluss keine Anisotropie im 5CB vorhanden ist. Wirken $500 \text{ V} / 1 \text{ mm}$ Plattenabstand auf den Flüssigkristall, dann zeigt sich eine leichte Anisotropie in der winkelabhängigen Intensität, s. Abb. A.3b. Allerdings ist die detektierte Intensität so gering, dass der Ausrichtungsparameter aufgrund zu großer Fehler nicht bestimmt werden kann, vgl. Abb. 5.11.

B Veröffentlichungen

- D. Scheid, C. Lederle, S. Vowinkel, C.G. Schafer, B. Stühn und M. Gallei, Redox- and Mechano-Chromic Response of Metallopolymer-Based Elastomeric Colloidal Crystal Films, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 2583-2590, 2014
- J. Elbert, J. Mersini, N. Vilbrandt, C. Lederle, M. Kraska, M. Gallei, B. Stühn, H. Plenio und M. Rehahn, Reversible Activity Modulation of Surface-Attached Grubbs Second Generation Type Catalysts Using Redox-Responsive Polymers, *Macromolecules*, 46, 11, 4255–4267, 2013
- B. Kuttich, C. Lederle und B. Stühn, Water dependence of the dielectric β -relaxation in poly(ϵ -caprolactone), *Journal of Chemical Physics*, 139, 24, 244907 2013
- C. Lederle, W. Hiller, C. Gainaru und R. Böhmer, Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane: II. A comparison of rotational and translational motions, *Journal of Chemical Physics*, 134, 6, 64512, 2011
- C. Gainaru, R. Meier, S. Schildmann, C. Lederle, W. Hiller, E.A. Rössler und R. Böhmer, Nuclear-Magnetic-Resonance Measurements Reveal the Origin of the Debye Process in Monohydroxy Alcohols, *Physical Review Letters*, 105, 25, 258303, 2010



C Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christina Lederle
Geburtstag/-ort	23. Oktober 1985 in Freiburg
Familienstand	ledig
Nationalität	deutsch

Akademische Ausbildung

Jan. 2011 – Dez. 2015	Promotionsstudium an der TU Darmstadt
Mär. 2010	Abschluss als Diplom-Physikerin
Okt. 2005 – Mär. 2010	Studium der Physik an der TU Dortmund
Jul. 1992 – Jul. 2005	Schulische Ausbildung mit allgemeiner Hochschulreife; Abitur am St.-Pius-Gymnasium Coesfeld

Praktische Tätigkeiten

Jan. 2011 – Dez. 2015	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Institut für Festkörperphysik TU Darmstadt
Mär. 2011 – Dez. 2015	Mitarbeit in der Bibliothekskommission des Fachbereichs Physik der TU Darmstadt
Okt. 2006 – Mär. 2010	Nebentätigkeit als studentische Hilfskraft
ab Jun. 2010	Nebentätigkeit bei den Physikanten als Betreuerin der Forscherwerkstatt für Kinder